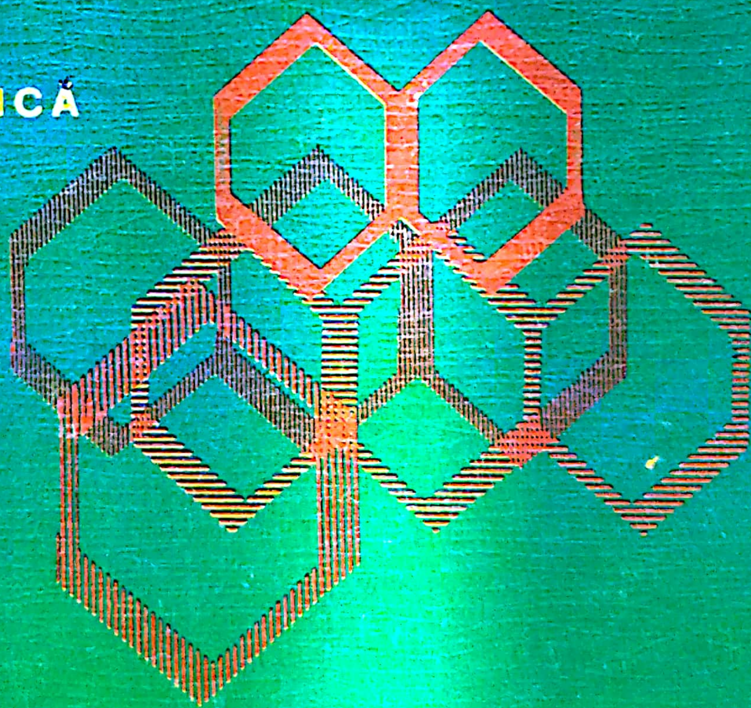
P. Arsene
Şt. Popescu

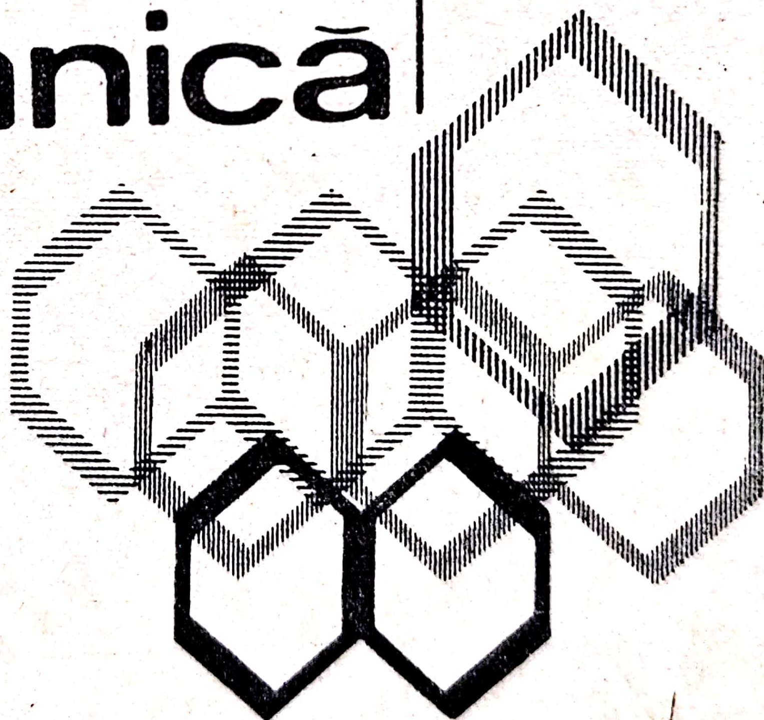
Chimie şi probleme de chimie organică

EDITURA TEHNICĂ



Paraschiva Arsene
Ștefan Popescu

Chimie și probleme de chimie organică



EDITURA TEHNICĂ – BUCUREȘTI, 1979

Lucrarea cuprinde, în prima parte, o introducere generală în chimia organică cu descrierea principalelor clase de compuși organici, la sfîrșitul cărora se prezintă un număr de probleme propuse pentru rezolvare, indicîndu-se totodată și soluțiile acestora.

În partea a doua se dau un număr mare de exerciții și probleme cu ajutorul cărora se caută explicații raționale ale fenomenelor chimiei, cu valoare particulară sau generală. Se încearcă, astfel, deducerea proprietăților fizice și chimice ale substanțelor din date cunoscute de structură, explicarea rezultatelor proceselor chimice cu ajutorul cunoștințelor de mecanism de reacție. În alte exemple, raționamentul urmează calea inversă, urmărindu-se interpretarea rezultatelor proceselor macroscopice în vederea obținerii de date privind structura moleculară și fenomenele considerate la scară moleculară.

Meritul lucrării este cu atît mai mare cu cît lucrările similare apărute în ultimii ani reflectă doar rareori aceste preocupări majore ale chimiei moderne, de corelare a structurii și mecanismului de reacție cu reactivitatea chimică.

Prin conținutul ei, lucrarea se adresează unui număr mare de cititori, elevi și profesori de liceu, candidaților la facultățile de chimie și medicină, cum și studenților din anii începători ai facultăților de chimie.

CUPRINS

1. GENERALITĂȚI

1.1. IZOLAREA ȘI PURIFICAREA SUBSTANȚELOR ORGANICE

În natură substanțele organice nu se găsesc libere ci sub formă de amestecuri. Pentru a putea fi studiate este necesară obținerea lor în stare pură, adică sub formă de substanțe conținînd o singură specie de molecule. Principalele metode folosite la izolarea substanțelor pure din amestecuri sînt cristalizarea la substanțe solide și distilarea la substanțe lichide.

În cazul cristalizării se procedează astfel: se dizolvă substanțele la cald într-un solvent potrivit, obținîndu-se o soluție standard. Impuritățile insolubile se îndepărtează prin filtrarea soluției calde. La răcirea soluției (filtratului) substanța se depune cristalizată, întrucît majoritatea substanțelor sînt mai solubile la cald decît la rece. Se filtrează cristalele și se spală cu dizolvant rece. Dacă nu se îndepărtează toate impuritățile se repetă operația (recristalizare), de cîte ori este necesar.

Pentru a controla puritatea substanței obținute prin recristalizare, se determină punctul de topire. Orice substanță are un anumit punct de topire care poate fi caracteristic. Amestecurile de substanțe nu au punct de topire fix, ci se topesc într-un interval de temperatură. De obicei, acest interval este situat sub punctele de topire ale componentelor pure. O substanță se consideră pură dacă punctul de topire nu variază între două cristalizări succesive.

Purificarea unei substanțe prin distilare se bazează pe faptul că impuritățile au puncte de fierbere fie mai scăzute, fie mai ridicate decît substanța. Impuritățile cu punctul de fierbere mai scăzut formează capul de distilare (distilă primele), urmează apoi fracțiunea principală care conține substanțe, apoi așa-numita coadă de distilare, formată

din impurităţi cu punctele de fierbere mai ridicate decît substanţa. Temperaturile de fierbere ale celor 3 fracţiuni se citesc la un termometru introdus în vapori. De obicei, atît capul cît şi coada de distilare conţin cantităţi mai mari sau mai mici din fracţiunea principală, de aceea ele se redistilă.

Prin distilare se pot separa două sau mai multe substanţe ce diferă prin punctul lor de fierbere. În acest caz, se culeg două sau mai multe fracţiuni principale; se vorbeşte de o distilare fracţionată.

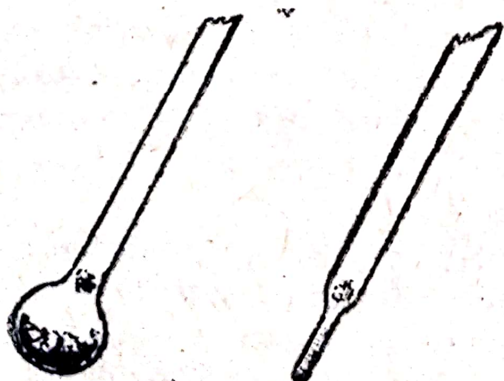
Eficienţa separării prin distilare poate fi mult mărită prin folosirea de coloane de distilare. Acestea sînt tuburi înalte străbătute de jos în sus de vapori şi de sus în jos de lichidul provenit din condensarea vaporilor (reflux). Contactul dintre vapori şi lichid este mărit de obstacole de diferite forme introduse în coloană. În cursul contactului vapori-lichid, substanţele cu puncte de fierbere ridicate, din vapori se condensează; simultan substanţele cu puncte de fierbere scăzute, din reflux, se vaporizează.

1.2. ANALIZA ELEMENTARĂ

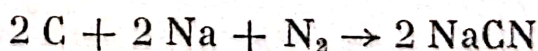
După verificarea purităţii unei substanţe prin determinarea punctului de topire, punctului de fierbere, densităţii, indicelui de refracţie (n_D^{20}) etc., se trece la analiza elementară. Analiza elementară calitativă stabileşte felul atomilor din care este formată substanţa.

Metoda mai des folosită este metoda Lassaigne.

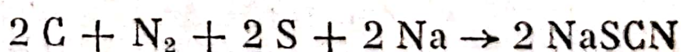
Substanţa organică de analizat este supusă combustiei cu Na, obţinîndu-se un reziduu solid care conţine un amestec de compuşi anorganici. Prin dizolvarea reziduului în apă distilată se obţine soluţia Lassaigne, ce conţine un amestec de anioni care se pun în evidenţă prin metodele chimiei analitice de identificare a anionilor (fig. 1.1).



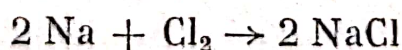
La temperatură ridicată sînt posibile reacţiile:



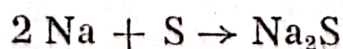
$$2\,C + 2\,Na + N_2 \rightarrow 2\,NaCN$$



$$2\,C + N_2 + 2\,S + 2\,Na \rightarrow 2\,NaSCN$$



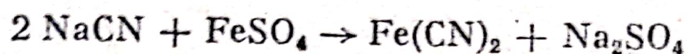
$$2\,Na + Cl_2 \rightarrow 2\,NaCl$$



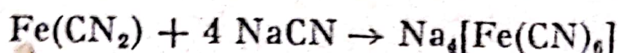
$$2\,Na + S \rightarrow Na_2S$$

Ionul CN^- se identifică sub formă de albastru de Berlin, adăugîndu-se la o

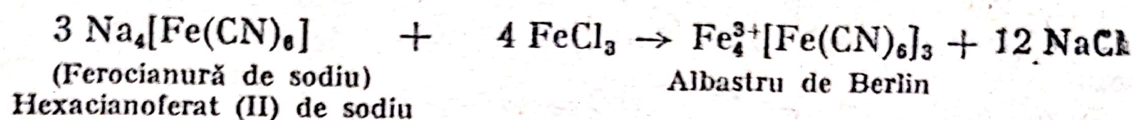
cantitate mică de soluţie Lassaigne $FeSO_4$ şi $FeCl_3$. În prezenţa ionului CN^- se obţine un precipitat albastru.



$$2\ NaCN + FeSO_4 \rightarrow Fe(CN)_2 + Na_2SO_4$$



$$Fe(CN_2) + 4\ NaCN \rightarrow Na_4[Fe(CN)_6]$$

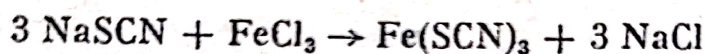


$$3\ Na_4[Fe(CN)_6] + 4\ FeCl_3 \rightarrow Fe_4^{3+}[Fe(CN)_6]_3 + 12\ NaCl$$

(Ferocianură de sodiu) Hexacianoferat (II) de sodiu — Albastru de Berlin

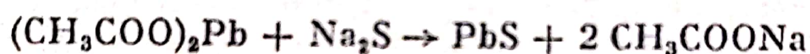
Ionul SCN^- se identifică cu $FeCl_3$.

În prezenţa SCN^- se obţine o culoare roşie-sînge de sulfocianură ferică.



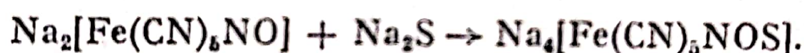
$$3\ NaSCN + FeCl_3 \rightarrow Fe(SCN)_3 + 3\ NaCl$$

Ionul S^{2-} se identifică fie cu acetat de plumb obţinîndu-se sulfura de Pb neagră:



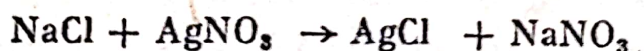
$$(CH_3COO)_2Pb + Na_2S \rightarrow PbS + 2\ CH_3COONa$$

fie cu nitroprusiatul de sodiu, rezultînd o culoare violet intens:



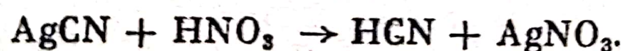
$$Na_2[Fe(CN)_5NO] + Na_2S \rightarrow Na_4[Fe(CN)_5NOS].$$

Ionul de Cl^- se identifică cu $AgNO_3$ obţinîndu-se un precipitat alb insolubil în acid azotic la fierbere. Reacţia este dată şi de CN^- dar AgCN se dizolvă în HNO_3:



$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl + NaNO_3$$

$$NaCN + AgNO_3 \rightarrow AgCN + NaNO_3$$



$$AgCN + HNO_3 \rightarrow HCN + AgNO_3.$$

Analiza elementară cantitativă stabileşte cantitatea sau proporţia din fiecare element ce alcătuieşte substanţa dată. Metoda mai des folosită este metoda Pregl, unde substanţa organică de analizat este supusă combustiei cu un agent oxidant, CuO sau H_2CrO_4.

Carbonul din substanţa organică trece sub formă de CO_2, hidrogenul sub formă de H_2O, iar azotul rămîne liber, deci se determină volumetric:

CO_2 şi H_2O se determină gravimetric. Rezultatele analizei elementare se exprimă în procente.

1.3. FORMULA CHIMICĂ

Formula chimică reprezintă scrierea prescurtată a unei molecule de substanţă simplă sau compusă folosind simbolurile chimice.

Formula chimică poate fi : brută moleculară, structurală.

a) Formula brută arată felul elementelor şi raportul numeric de combinare

Exemplu : CH_2, CH, CHO, CH_3.

Formula brută se determină împărţind compoziţia procentuală a fiecărui element la masa lui atomică.

Exemplu : la analiza unei hidrocarburi cu $d = 1{,}93$ s-au găsit : 85,71% C şi 14,29% H. Formula brută va fi :

$$\frac{85{,}71}{12} = 7{,}10 \; ; \quad \frac{14{,}29}{1} = 14{,}29 \qquad CH_2$$

Formula moleculară arată felul elementelor şi numărul real de atomi dintr-o moleculă. Poate fi egală cu formula brută sau un multiplu de numere întregi al acesteia.

Pentru stabilirea formulei moleculare trebuie să se cunoască masa moleculară a substanţei. Dacă nu se cunoaşte se determină pe diferite căi :

a) din legea lui Avogadro :

$$M = V \cdot \rho$$

sau

$$M = 28{,}9d$$

în care d este densitatea vaporilor substanţei respective faţă de aer ;

b) din legea gazelor perfecte :

$$PV = \frac{m}{M} RT \; ;$$

c) din legea lui Raoult etc.

$$\Delta t = K \frac{c}{M}$$

în care : Δt este urcarea molală a punctului de fierbere la o soluţie, sau scăderea molală a punctului de congelare (îngheţ) la o soluţie ;

K — constantă ebulioscopică sau crioscopică ;

c — concentraţia soluţiei ;

M — masa moleculară.

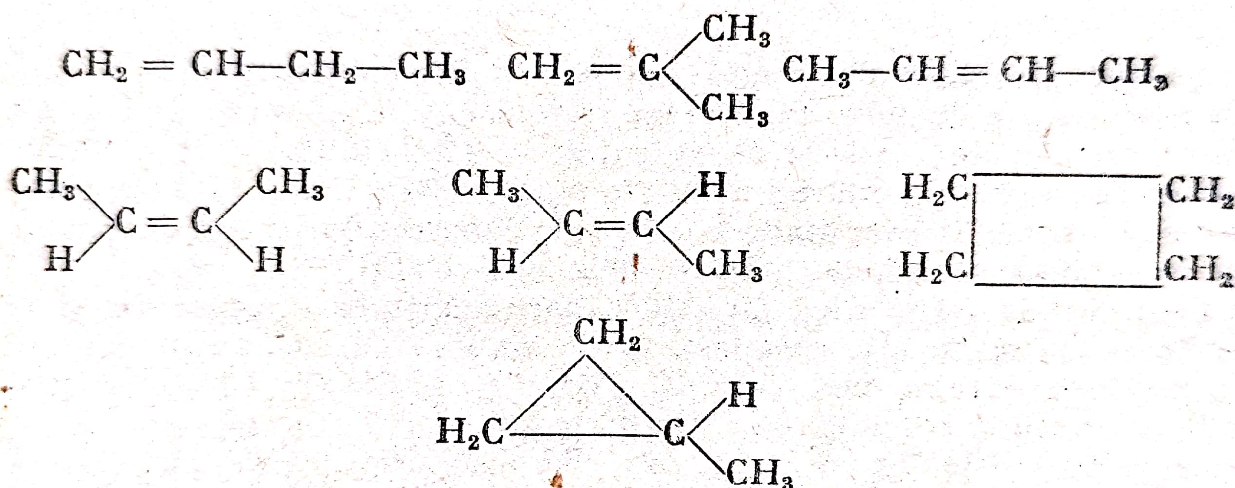
În cazul de mai sus $M = 28,9 \cdot 1,93 = 55,9$

$$(CH_2)_n = 55,9 \qquad n = \frac{55,9}{14} = 4$$

$$M_{CH_2} = 14.$$

Deci formula moleculară este : C_4H_8.

Determinarea formulei moleculare este necesară dar nu suficientă, deoarece se cunosc mai multe substanțe cu aceeași formulă moleculară dar cu proprietăți diferite numite izomeri. La formula moleculară C_4H_8 sînt posibili următorii izomeri :



Prin structura unei substanțe se înțelege modul de legare al atomilor în moleculă, poziția relativă a atomilor în spațiul tridimensional, precum și interacțiunile reciproce ale diverselor grupe funcționale.

Fiecare substanță organică are o structură bine definită ; cunoscînd structura se pot stabili proprietățile și invers.

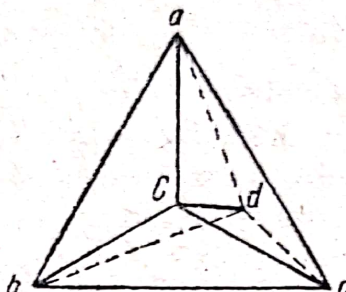
Molecula care prezintă un octet incomplet la unul din atomi se numește radical. Fiind nestabili, radicalii se ciocnesc între ei formînd produși stabili. Orice descriere a structurii unei molecule este incompletă, dacă ea nu ține seama și de orientarea în spațiu a legăturilor covalente dintre atomi, adică de ceea ce se numește configurația moleculei.

Capitolul chimiei care se ocupă cu structura spațială a moleculelor, a ionilor complecși și a cristalelor se numește stereochimie.

Configurațiile sau structurile spațiale ale moleculelor influențează proprietățile lor fizice și chimice.

Cele patru valențe ale atomului de carbon în combinațiile în care acest atom este legat de patru atomi au o orientare tetraedrică. Prin

aceasta se înțelege că o moleculă cum este metanul, CH_4, are forma unui tetraedru regulat, cu atomul de carbon în centru și atomii de hidrogen la cele patru colțuri.



Această structură reprezintă cea mai uniformă distribuție în spațiu posibilă a valențelor unui atom tetravalent. Unghiurile dintre cele patru valențe sînt egale și de aproximativ 110° (109°28′). În molecula metanului atomii de hidrogen sînt la egală distanță unii față de alții; pe de altă parte, fiecare dintre ei este egal depărtat de atomul de carbon. În consecință, atomii de hidrogen sînt echivalenți.

Configurația tetraedrică nu este o particularitate a metanului ci se întîlnește la mulți alți compuși, de exemplu: la compușii organici cu un singur carbon, cum sînt CCl_4, CBr_4, $CHCl_3$, CH_2Cl_2, CH_3Cl, precum și la compușii anorganici, de exemplu la ionii NH_4^+ sau SO_4^{2-} etc.

Important este faptul că în toți compușii organici saturați atomii de carbon au structură tetraedrică. Doi atomi de carbon legați între ei printr-o legătură simplă se rotesc liber, împreună cu toți substituenții lor, în jurul legăturii comune. Dacă nu ar avea loc o asemenea rotație liberă, ar trebui ca numărul izomerilor sterici să fie mult mai mare. Principiul rotației libere nu este general. Se cunosc compuși în care rotația liberă este împiedicată de substituenți voluminoși, iar în alte cazuri rotația întîmpină rezistență în anumite poziții și deci este o rotație restrînsă.

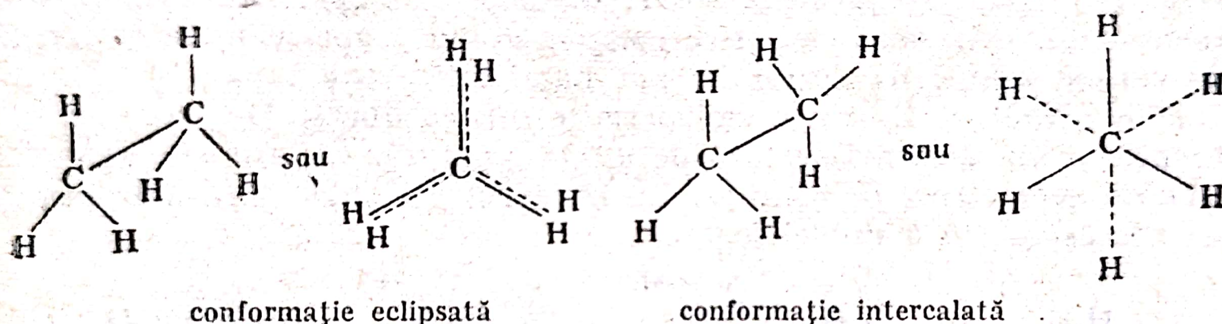
Molecula poate adopta permanent sau temporar diferite conformații, unele mai stabile, altele mai puțin stabile.

Pentru prima oară s-a admis o restricție a rotației unei legături simple, în cazul etanului, $CH_3—CH_3$, pentru a explica neconcordanța dintre valorile calculate teoretic pentru entropia acestei substanțe și cele determinate experimental. Entropia unei substanțe este o funcție a căldurii specifice și ea poate fi determinată de variația acestei proprietăți de la o temperatură obișnuită pînă la o temperatură cît mai apropiată de zero absolut. Pe de altă parte, entropia poate fi calculată prin metodele mecanicii statistice, pornind de la anumite premize despre geometria moleculei și mișcările vibratorii ale atomilor în moleculă.

Discordanța între valoarea calculată și cea măsurată se explică numai dacă se admite că rotația internă în jurul legăturii C—C întîmpină o rezistență.

Rotația internă consumă deci energie, anume trebuie trecută de trei ori în cursul unei rotații complete, o barieră de energie de 2,75 kcal/mol. Această constatare, bazată pe considerații termodinamice, nu dă nici o indicație despre conformațiile moleculare responsabile pentru efectul observat. În cursul unei rotații complete o moleculă de felul etanului poate adopta o infinitate de conformații.

Dintre acestea următoarele două se deosebesc prin pozițiile extreme, eclipsate respectiv intercalate ale atomilor de hidrogen :

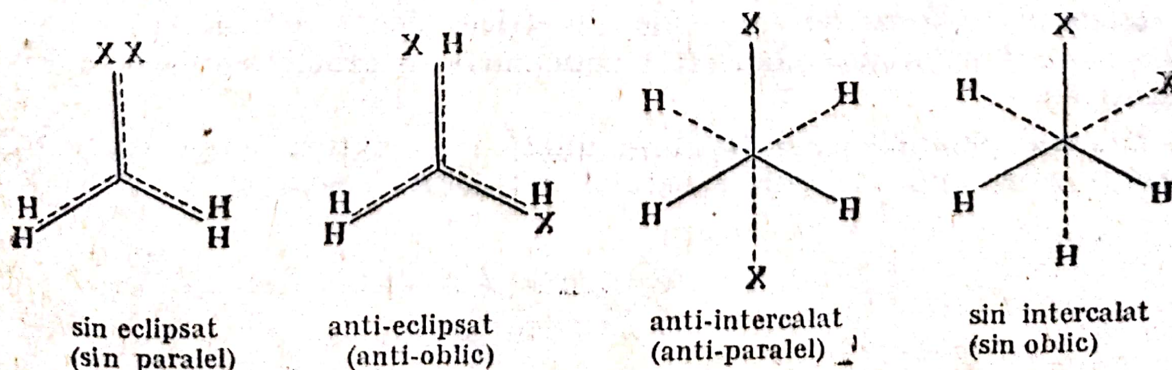


conformație eclipsată conformație intercalată

Restricția rotației libere se datorează unei respingeri între atomii de hidrogen, de aceea conformerul intercalat este mai stabil.

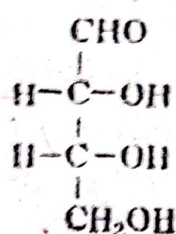
Restrîngerea rotației interne în jurul legăturilor simple din molecule, dedusă inițial din considerații termodinamice, a fost confirmată prin cele mai variate metode fizice ca : difracția electronilor în substanțe în stare gazoasă, măsurarea momentelor electrice, interferența razelor X în substanțe în stare solidă, interpretarea spectrelor în infraroșu, Raman de microunde și de rezonanță magnetică nucleară.

Moleculele cu formula generală $XH_2C—CH_2X$, fiind mult răspîndite, prezintă un interes deosebit. La asemenea molecule sînt posibile două forme eclipsate și două forme intercalate :

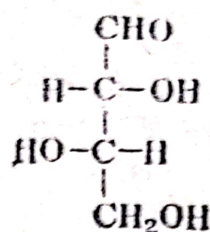


sin eclipsat (sin paralel) anti-eclipsat (anti-oblic) anti-intercalat (anti-paralel) sin intercalat (sin oblic)

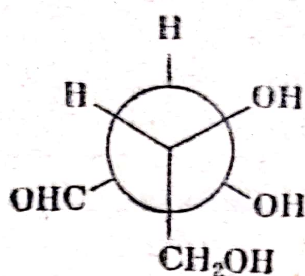
Considerînd structurile monozaharidelor:



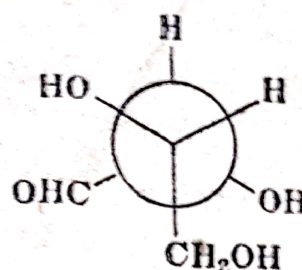
Eritroză



Treoză



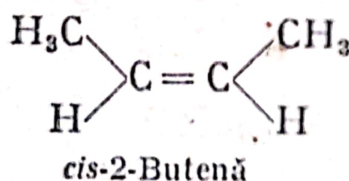
Eritroză



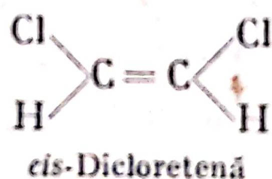
Treoză

Eritroza are grupele —OH apropiate, deci are o conformaţie eclipsată, iar treoza are grupele —OH distanţate adoptînd o conformaţie intercalată. Prin analogie, orice compus avînd grupe identice la atomii de carbon asimetrici vecini, se pot numi eritro sau treo.

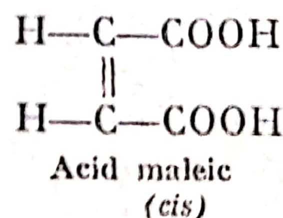
Dubla legătură C=C nu mai permite rotirea liberă. De aceea substituenţii ocupă poziţii fixe faţă de dubla legătură. Ca urmare, apar doi izomeri geometrici, *cis* şi *trans*. La izomerul *cis*, substituenţii se găsesc de aceeaşi parte a dublei legături



cis-2-Butenă

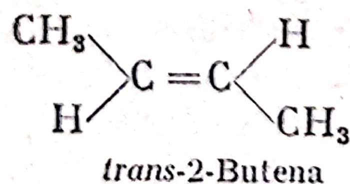


cis-Dicloretenă

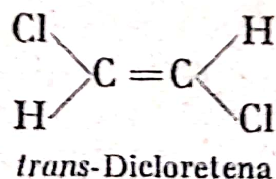


Acid maleic
(*cis*)

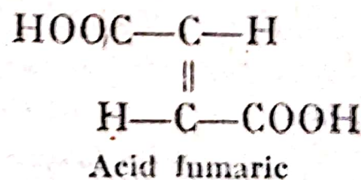
La izomerul *trans*, substituenţii se află de o parte şi de alta a dublei legături, de aceea interacţiunea în spaţiu a substituenţilor este slabă:



trans-2-Butena



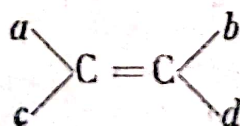
trans-Dicloretena



Acid fumaric

Izomerii *cis-trans* au molecule simetrice, deoarece toţi substituenţii sînt situaţi în acelaşi plan (sînt coplanari) cu atomii de carbon dublu legaţi C=C.

Unghiul pe care-l face legătura dublă, cu legătura unuia din substituenţi este, după teroria atomului tetraedric, de 120°.



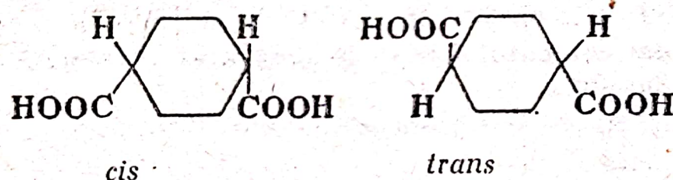
Izomerii *cis-trans* prezintă proprietăți fizice și chimice diferite.

Avînd, în general, molecule mai simetrice decît izomerii *cis*, izomerii *trans* formează rețele cristaline mai stabile și în consecință au puncte de topire mai înalte și solubilități mai scăzute decît izomerii *cis*. Punctul de fierbere, densitatea și indicele de refracție sînt mai înalte la izomerul cu moment electric mai mare (care, de obicei, este izomerul *cis*).

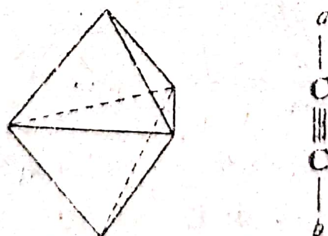
În general, izomerii *trans* sînt mai stabili decît izomerii *cis* (au un conținut în energie mai mic). De aceea, izomerii *cis* se transformă adesea în izomerii *trans*, la încălzire sau sub influența unor catalizatori specifici. Această izomerizare are loc cu degajare de energie. Transformarea inversă a izomerilor stabili în cei nestabili se poate realiza în multe cazuri prin absorbție de energie radiantă (lumină).

Sînt posibili izomeri *cis-trans* și atunci cînd molecula conține în locul dublei legături un ciclu saturat. Acesta împiedică libera rotație întocmai ca și dubla legătură și determină în moleculă un plan, de o parte și de alta unde sînt așezați substituenții.

Exemplu acidul ciclohexan-dicarboxilic



Teoria stereochimică prevede că, în tripla legătură, cele două tetraedre ale carbonului sînt unite printr-o față, așa că cei patru atomi ce compun molecula $a—C \equiv C—b$ se află pe aceeași dreaptă, *sînt coliniari*. În consecință nu pot exista stereoizomeri.



Probleme

1. Să se determine formula moleculară a hidrocarburii lichide care conține 91,3% C și 8,7% H; densitatea vaporilor săi față de aer este 3,18.

Soluție :

Se determină masa moleculară a hidrocarburii

$$M = 28,9\ d = 28,9 \cdot 3,18 = 92$$

Notăm cu x, numărul de moli de carbon dintr-un mol de hidrocarbură şi cu y numărul de moli de hidrogen dintr-un mol de hidrocarbură.

Din legea lui Avogadro se ştie că $n = \frac{m}{M}$. În cazul nostru, $x = \frac{m}{12}$.

m = cantitatea de carbon ;
z = cantitatea de hidrogen

$m = 12x$; $y = \frac{z}{1}$; $z = y$.

Compoziţia moleculară şi compoziţia procentuală sînt proporţionale :

$$\frac{12x}{y} = \frac{91,3}{8,7} ; \frac{12x}{91,3} = \frac{y}{8,7} \qquad \frac{12x + y}{100} = \frac{M}{100} = \frac{92}{100}$$

$$\frac{12x}{91,3} = \frac{92}{100} \qquad x = \frac{92 \cdot 91,3}{12 \cdot 100} = 7.$$

$$\frac{y}{8,7} = \frac{92}{100} \qquad y = \frac{92 \cdot 8,7}{100} = 8.$$

Deci formula moleculară este : C_7H_8 sau $C_6H_5-CH_3$.

2. La combustia a 0,660 g dintr-o substanţă organică ternară X ce conţine C, H, O, s-au obţinut 1,320g CO_2 şi 0,540g H_2O. O soluţie de 1 g de substanţă X în 100g acid acetic coboară punctul de congelare la 16,16°C de la 16,60°C.

O soluţie de 1,1g din compusul $C_6H_6O_2$ în 100g acid îi coboară punctul de congelare la 16,20°C. Să se determine :

a) Compoziţia procentuală a substanţei X.

b) Masa sa moleculară.

c) Formula moleculară şi formulele de structură ale izomerilor posibili ai substanţei X

Soluţie :

a) În 0.660 g compus ternar se găsesc :

$$\frac{12}{44} \cdot 1,320 = 0,36 \text{g C}$$

$$\frac{2}{18} \cdot 0,540 = 0,06 \text{g H}$$

$$0,66 - (0,36 + 0,06) = 0,24 \text{g O}$$

De unde compoziţia procentuală va fi :

$$\frac{0,36}{0,66} \cdot 100 = 54,54\,\%\ C$$

$$\frac{0,06}{0,66} \cdot 100 = 0,09\,\%\ H$$

$$\frac{0,24}{0,66} \cdot 100 = 36,36\,\%\ O$$

b)

$$C_1 = 0{,}01 \qquad \Delta t_1 = K \cdot \frac{C_1}{M_1}$$

$$C_2 = 0{,}011 \qquad \Delta t_2 = K \cdot \frac{C_2}{M_2}$$

$$\Delta t_1 = 16{,}60 - 16{,}16 = 0{,}44$$

$$\Delta t_2 = 16{,}60 - 16{,}21 = 0{,}39$$

şi

$$M_2 = 72 + 6 + 32 = 110$$

$$\frac{\Delta t_1}{\Delta t_2} = \frac{K\dfrac{C_1}{M_1}}{K\dfrac{C_2}{M_2}} = \frac{C_1}{C_2} \cdot \frac{M_2}{M_1}$$

$$M_1 = M_2 \cdot \frac{C_1}{C_2} \cdot \frac{\Delta t_2}{\Delta t_1}$$

$$M_1 = 110 \cdot \frac{0{,}01}{0{,}011} \cdot \frac{0{,}39}{0{,}44}$$

$$M_1 = 88.$$

c) Se determină formula brută împărţind compoziţia procentuală a fiecărui element la masa lui atomică :

$$\frac{54{,}54\%\ \mathrm{C}}{12} = 4{,}545$$

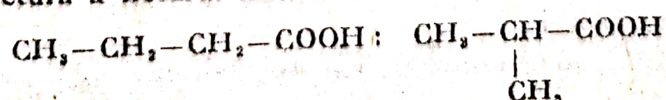
$$\frac{36{,}36\%\ \mathrm{O}}{16} = 2{,}272$$

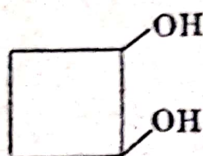
$$\frac{9{,}09\%\ \mathrm{H}}{1} = 9{,}09.$$

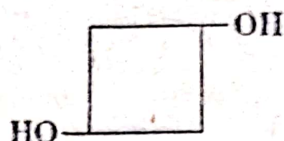
Se împarte la cea mai mică valoare obţinută şi rezultă :

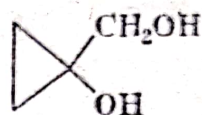
$$\frac{9{,}09}{2{,}272} = 4\ \mathrm{H}\ ; \quad \frac{4{,}545}{2{,}272} = 2\ \mathrm{C}\ ; \quad \frac{2{,}272}{2{,}272} = 1\ \mathrm{O}.$$

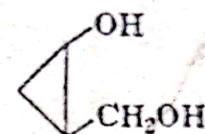
Formula brută este : C_2H_4O.
Formula moleculară este : $(C_2H_4O)_n = 88$.
Din relaţia $24n + 4n + 16n = 88$ $\qquad n = 2$
Formula moleculară : $C_4H_8O_2$.
Formula de structură a fiecărui izomer va fi :



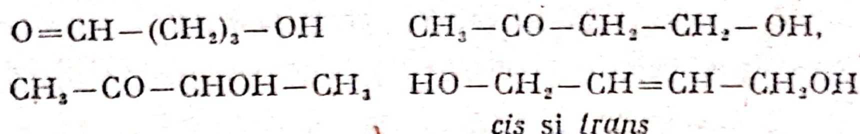








cis şi *trans* *cis* şi *trans* *cis* şi *trans*



3. Un amestec de două substanţe izomere *A* şi *B* avînd formula brută CHO şi $M = 116$ dă la hidrogenare un singur produs *C* de masă moleculară 118. Se cere:

a) Care este formula moleculară a celor doi compuşi *A* şi *B*.

b) Ce indică hidrogenarea amestecului cu privire la structura compuşilor *A* şi *B*.

c) Izomerii *A* şi *B* se pot separa din amestec pe baza solubilităţii lor diferite, iar izomerul *A* la încălzire uşoară pierde H_2O dînd o substanţă de masă moleculară 98.

Dacă la încălzire uşoară a 11,6 g amestec greutatea scade la 11,55 g care a fost raportul molar *A*/*B* în amestec?

Soluţie:

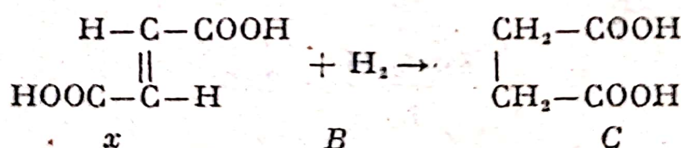
$$M_{CHO} = 29 \qquad n = \frac{116}{29} = 4$$

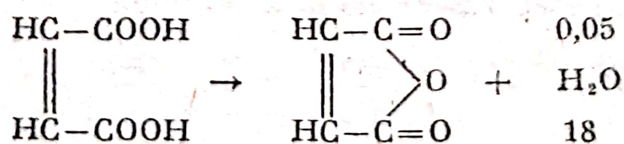
$$(CHO)_n = 116$$

Deci formula moleculară a celor doi izomeri este $C_4H_4O_4$. Cei doi izomeri prin hidrogenare formează:

$$C_4H_4O_4 + H_2 \rightarrow C_4H_6O_4$$

deci aparţin aceleiaşi clase de substanţe





$$A = 116$$

$$x = 0{,}329 \qquad \frac{0{,}32}{116} = 0{,}03 \text{ moli } A \qquad \frac{11{,}28}{116} = 0{,}09 \text{ moli } B$$

Raportul molar $A : B = 1 : 3$.

4. Ce diferenţă există între termenii: compoziţie, constituţie, conformaţie şi configuraţie?

Soluţie :

Compoziţia se referă la raportul elementelor dintr-o moleculă, determinat prin analiză.

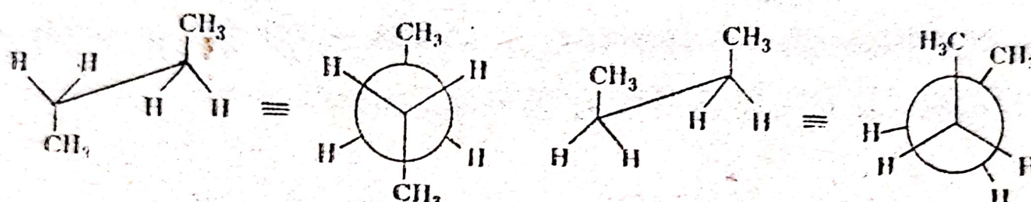
Astfel, analiza elementară poate stabili formula brută $(C_2H_6O)_n$. Datele de greutate moleculară pot stabili că într-adevăr compoziţia este C_2H_6O adică echivalentă cu formula moleculară şi nu cu $C_4H_{12}O_2$, $C_6H_{18}O_3$ etc. (care reprezintă alte compoziţii).

Constituţia se referă la dispunerea atomilor în moleculă, adică modul cum sînt legaţi atomii între ei. Astfel, compusul C_2H_6O poate fi scris CH_3-CH_2-OH sau CH_3-O-CH_3.

Conformaţia se referă la diferite poziţii ale grupelor unele faţă de altele, ca rezultat al rotaţiei în jurul unei simple legături.

Deoarece aceste rotaţii au loc de obicei uşor, diversele conformaţii ale moleculei sînt interconvertibile şi nu reprezintă izomeri diferiţi.

Totuşi, de obicei, unele conformaţii ale moleculei pot fi ceva mai stabile (cu energie mai joasă) decît altele, şi acestea vor fi conformaţii preferenţiale :

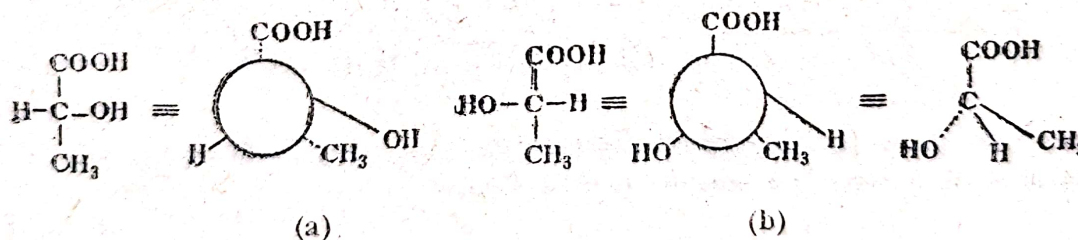


Conformaţie intercalată
Grupele voluminoase sînt distanţate
(energie mai joasă)

Conformaţie eclipsată
Grupele voluminoase sînt destul de apropiate pentru a se produce interferenţe
(energie mai ridicată)

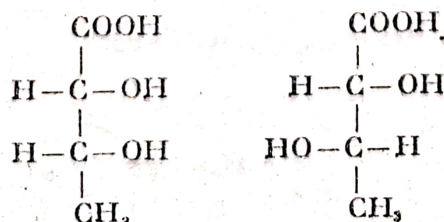
Configuraţia se referă la dispunerea atomilor în spaţiu, cînd două sau mai multe structuri tridimensionale se pot reprezenta prin aceeaşi structură bidimensională.

În molecule asimetrice o legătură îndreptată spre stînga poate să nu fie identică cu aceeaşi legătură îndreptată spre dreapta. De exemplu :



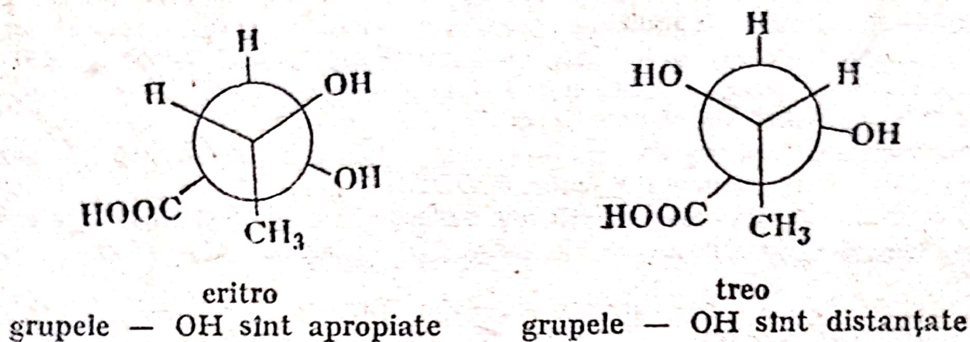
Diferenţa dintre (a) şi (b) este inversarea succesiunii în care se leagă grupele H, CH_3 şi OH. Aceasta se numeşte diferenţă de configuraţie. Compuşii (a) şi (b) nu sînt superpozabili. Ei nu sînt identici, ci sînt izomeri.

5. Considerînd structurile



numite eritro şi treo, denumire provenind de la monozaharidele ertroză şi respectiv treoză, scrieţi formulele de mai sus prin formulele de proiecţie Newman, arătînd conformaţiile eclipsate, cu grupele voluminoase învecinate. În ce relaţie se găsesc grupele —OH ?

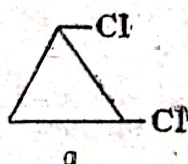
Soluţie :



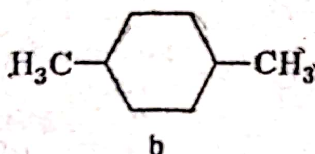
eritro
grupele — OH sînt apropiate

treo
grupele — OH sînt distanţate

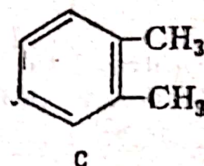
6. Să se reprezinte formele *cis* şi *trans* ale compuşilor :



a

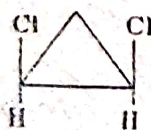


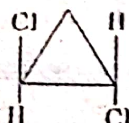
b



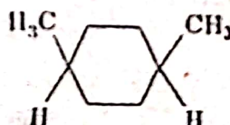
c

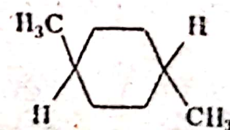
Soluţie :





; b

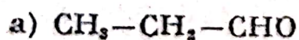


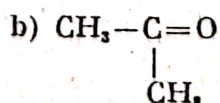


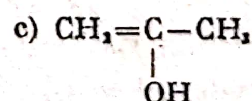
o — Xilenul nu prezintă izomeri geometrici.

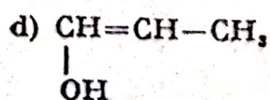
7. Să se scrie 8 structuri posibile pentru C_3H_6O.

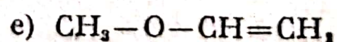
Soluţie :

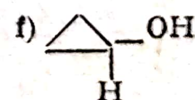
a) 

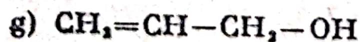
b) 

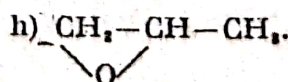
c) 

d) 

e) 

f) 

g) 

h) 

8. Doi compuşi au formula C_2H_6O. Care sînt formulele lor structurale ? Să se facă următoarele presupuneri şi să se explice motivele în fiecare caz :

a) Care fierbe la temperatură mai ridicată ?

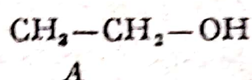
b) Care este mai solubil în apă ?

c) Care se poate obţine din $CH_2{=}CH_2$ (etilenă) ?

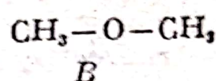
d) Care va reacţiona cu sodiu metalic cu degajare de hidrogen ? (Să se facă analogie cu chimia apei).

Soluţie :

a) Cei doi compuşi au structurile :

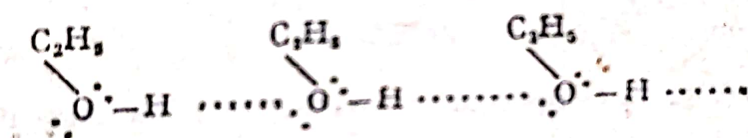


CH_3-CH_2-OH
A



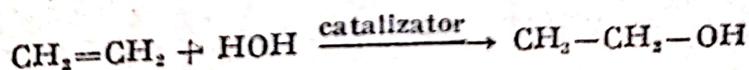
CH_3-O-CH_3
B

Compusul *A* fierbe la o temperatură mai ridicată pentru că moleculele sale sînt asociate prin legături de hidrogen, de aceea consumă o energie suplimentară pentru ruperea lor :



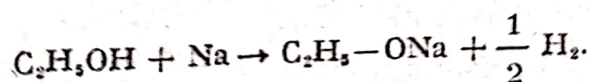
b) Mai solubil în apă va fi compusul *A*, deoarece formează uşor legături de hidrogen cu apa.

c) Din etenă se obţine compusul *A* :



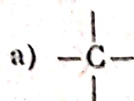
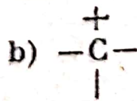
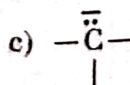
$$CH_2{=}CH_2 + HOH \xrightarrow{\text{catalizator}} CH_3-CH_2-OH$$

d) Cu sodiu metalic reacţionează compusul *A* avînd structură asemănătoare apei :



$$C_2H_5OH + Na \rightarrow C_2H_5-ONa + \frac{1}{2}H_2.$$

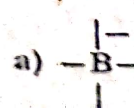
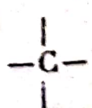
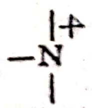
9. Să se scrie toate structurile (ioni sau molecule) izoelectronice cu :

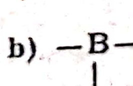
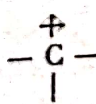
a)  b)  c)  d) CO_2

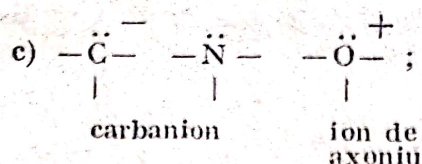
arătînd care atomi poartă sarcină.

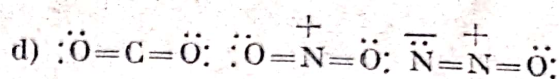
Rezumaţi-vă doar la atomii din perioada a doua a sistemului periodic.

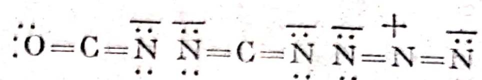
Soluţie :

a)    ion de amoniu

b)   ion de carbeniu







10. Molecula substanței organice *A*, cu formula brută CH_2O conține un singur atom de hidrogen acid, care înlocuit cu Na dă un compus ce conține 28,04% Na. Se cere: formula moleculară și structurile tuturor izomerilor posibili.

Soluție:

Se determină masa moleculară a compusului cu sodiu:

100 g compus cu Na . . . . 28,04 g Na

M . . . . 23 g Na

$$M = \frac{2\,300}{28{,}04} = 82.$$

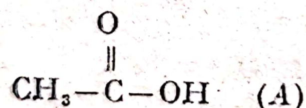
Se află masa moleculară a compusului *A*, scăzînd din masa moleculară 82 masa unui mol de Na și adunînd 1

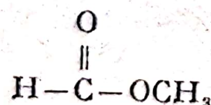
$$M_A = 82 - 23 + 1 = 60.$$

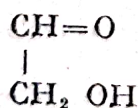
Se determină apoi formula moleculară și izomerii:

$$(CH_2O)_n = 60 \quad n = 2$$

la formula moleculară $C_2H_4O_2$ sînt posibili izomerii:





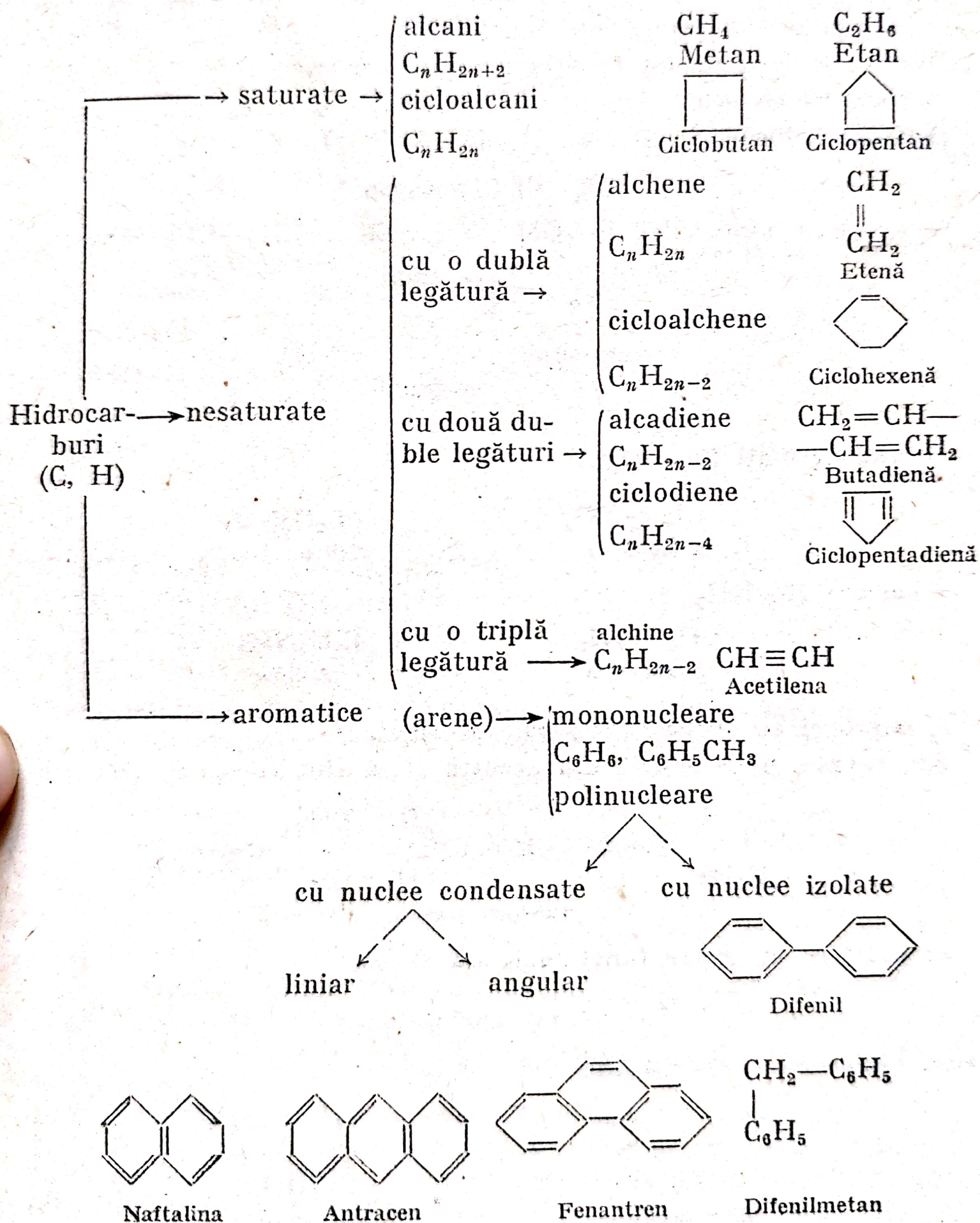


11. Dacă două substanțe solide au același punct de topire, cum se poate determina simplu dacă cele două probe sînt una și aceeași substanță sau substanțe diferite?

Soluție:

Se face un punct de topire mixt. Dacă temperatura de topire rămîne constantă proba conține o singură substanță. Dacă punctul de topire coboară, proba conține două substanțe diferite.

1.4. CLASIFICAREA SUBSTANȚELOR ORGANICE

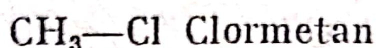


Funcțiunile organice sînt compuși organici care conțin în afară de carbon și hidrogen și alte elemente. Atomul străin sau grupa de atomi străini ce determină proprietăți chimice caracteristice compusului în care se află se numește grupa funcțională.

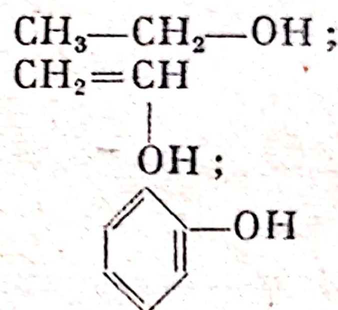
După valența grupelor funcționale se deosebesc:

a) compuși cu grupe funcțioanle monovalente:

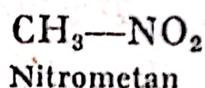
Derivați halogenați: R—X; X=F, Cl, Br, I:



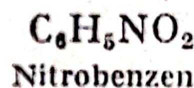
— compuși hidroxilici R—OH → alcooli → enoli → fenoli



— nitroderivați R—NO_2:

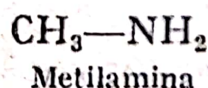


Nitrometan



Nitrobenzen

— amine R—NH_2

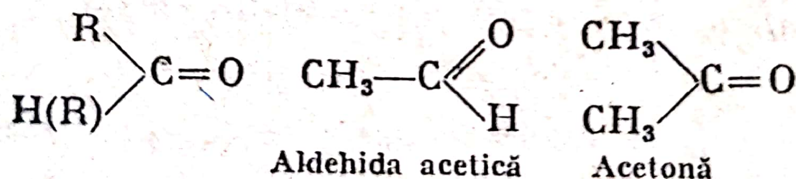


Metilamina

Anilina

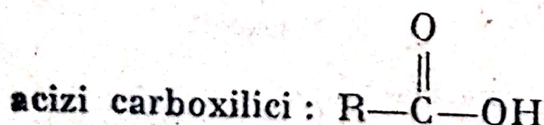
b) compuși cu grupe funcționale divalente:

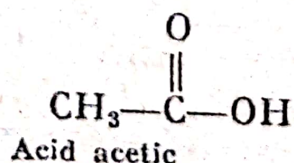
Reprezentanți de seamă din această clasă sînt compușii carbonilici



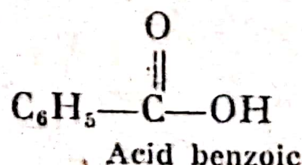
Aldehida acetică Acetonă

c) compuși cu grupe funcționale trivalente:





Acid acetic



Acid benzoic

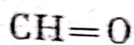
d) compuşi cu grupe funcţionale mixte:

— clorhidrine

$$\begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH_2-Cl \end{array}$$

Etilen clorhidrină

— hidroxialdehide



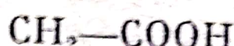
$$\begin{array}{l} CH=O \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Aldehidă glicolică

— acizi halogenaţi

$$\begin{array}{l} CH_2-COOH \\ | \\ Cl \end{array}$$

Acid cloracetic



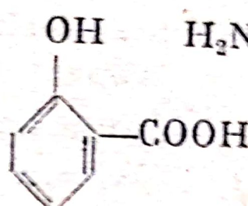
$$\begin{array}{l} CH_2-COOH \\ | \\ OH \end{array}$$

Acid glicolic

$$\begin{array}{l} CH_2-COOH \\ | \\ NH_2 \end{array}$$

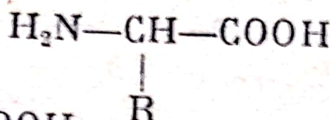
Glicocol

— hidroxiacizi



Acid salicilic

— aminoacizi



$$\begin{array}{l} H_2N-CH-COOH \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; R \end{array}$$

1.5. HIDROGENUL ŞI CARBONUL ÎN COMPUŞII ORGANICI

Hidrogenul şi carbonul, sînt elemente nelipsite din compuşii organici (se cunosc numai cîţiva compuşi în care hidrogenul este înlocuit total cu F, Cl, O).

Hidrogenul este primul element din sistemul periodic. Simbolul său electronic este H, iar configuraţia sa electronică cuprinde un electron repartizat pe subnivelul 1 *s*.

$$H_z = 1; \quad K \frac{1\,s}{\uparrow}$$

El este un element electroneutru, deoarece consumă aceeaşi energie la cedarea sau captarea unui electron:

$$H\cdot - 1\,e \rightarrow H^+ \quad \text{(proton)}$$

Protonul format prin cedarea electronului de către atom nu este stabil decît la temperaturi foarte înalte sau în tuburi de descărcări. Datorită faptului că sarcina nucleară este concentrată într-un volum mic, protonul interacţionează cu învelişul de electroni ai atomilor vecini formînd covalenţe.

În soluție apare hidratat sub forma ionului de hidroniu fiind atras de o pereche de electroni neparticipanți ai oxigenului din apă. În acest fel își realizează o configurație de dublet

$$H^+ + :O\langle^{H}_{H} \rightleftarrows H_3O^+$$

Cele trei legături oxigen-hidrogen sînt echivalente.

În reacțiile de neutralizare acizii cedează protoni bazelor formînd săruri :

$$H_3N: + HCl \rightarrow NH_4^+Cl^-$$

Amoniac — Clorură de amoniu

A patra legătură între azot și hidrogen este legătură coordinativă, deoarece perechea de electroni pusă în comun provine de la un singur atom. Atomul care pune la dispoziție perechea de electroni se numește donor, iar cel care o folosește acceptor. Simpla legătură donor-acceptor întîlnită la ionii H_3O^+, NH_4^+ se numește legătură dativă. Cele patru legături N—H sînt echivalente. Legătura coordinativă diferă de legătura covalentă polară numai prin modul de formare. Avînd electronegativitate joasă și volum mic, atomul de hidrogen formează ușor legături covalente nepolare sau polare. Molecula de hidrogen este nepolară și are densitate de electroni maximă între cele două nuclee :

$$H\cdot + \cdot H \rightarrow H:H$$

Molecula este simetrică pentru că centrul sarcinilor pozitive coincide cu centrul sarcinilor negative.

În combinație cu elemente mai electronegative (N, O, F, Cl, Br) formează legături covalente polare cu densitate de electroni mai mică între cele două nuclee :

$$H\cdot + \cdot\ddot{\underset{..}{Cl}}: \rightarrow H:\ddot{\underset{..}{Cl}}:$$

Perechea de electroni va fi deplasată spre atomul mai electronegativ, de aceea centrul sarcinilor pozitive nu mai coincide cu centrul sarcinilor negative și în moleculă apare un dipol $\overset{\delta+}{H}—\overset{-\delta}{Cl}$.

Atomul de carbon are următoarea configurație electronică :

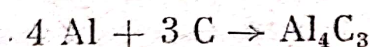
$Z_C = 6$ K L

$1s^2$ $\underline{2s}$ $\underline{2p}$

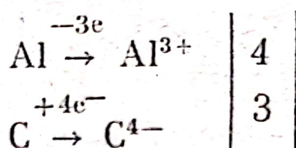
⇅   ↑   ↑   ↑

Carbonul are patru electroni pe ultimul strat, deci se află în grupa a IV-a și perioada a 2-a deoarece electronii săi de valență sînt repartizați pe stratul al doilea. Simbolul său electronic va fi simbolul chimic înconjurat de electronii de valență $\cdot\dot{\underset{\cdot}{C}}\cdot$

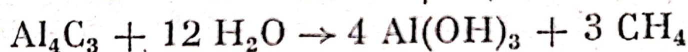
Un ion C^{4+} nu există datorită faptului că s-ar strica mult echilibrul datorită sarcinii nucleare mari și volumului prea mic. De altfel, nu există nici un ion pozitiv cu valența +4 la nici un element chimic din același motiv. Un ion C^{4-} există în Al_4C_3 și Be_2C numai în stare solidă pentru că la interacție cu apa hidrolizează și formează legături covalente nepolare cu hidrogenul, mai sărace în energie, deci mai stabile.



$$4\,Al + 3\,C \rightarrow Al_4C_3$$



$$\left.\begin{array}{l} Al \xrightarrow{-3e} Al^{3+} \\ C \xrightarrow{+4e^-} C^{4-} \end{array}\right| \begin{array}{c} 4 \\ 3 \end{array}$$

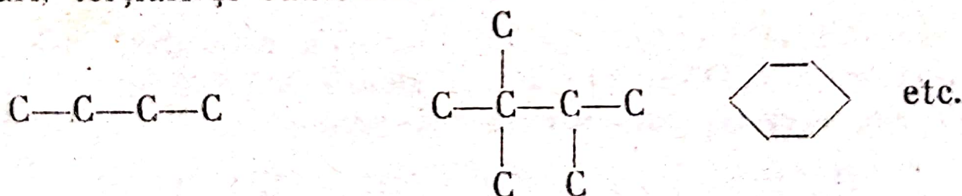


$$Al_4C_3 + 12\,H_2O \rightarrow 4\,Al(OH)_3 + 3\,CH_4$$

$$3\,C^{4-} + 12\,H_2O \rightarrow 3\,CH_4 + 12\,HO^-$$

ion carbură

Avînd electronegativitate joasă și volum mic, atomul de carbon se deformează ușor, unindu-se cu alți atomi de carbon prin legături simple sau multiple, rezultînd catene de atomi de carbon liniare, ramificate sau ciclice. În aceste catene se întîlnesc atomi de carbon primari, secundari, terțiari și cuaternari :



etc.

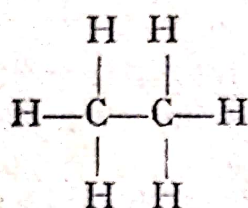
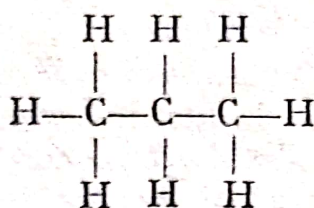
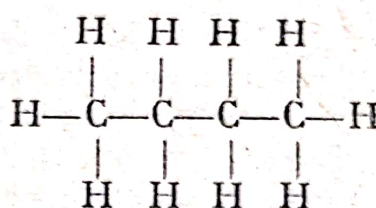
Carbonul care se leagă numai de un singur alt atom de carbon se numește carbon primar, C—C.

Carbon secundar este carbonul care se leagă de alți doi atomi de carbon, C—C—C.

Carbonul terțiar se leagă de trei atomi de carbon C—C—C iar
                                                        |
                                                        C

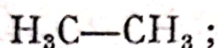
                                                   C
                                                   |
carbonul cuaternar de patru atomi de carbon C—C—C
                                                   |
                                                   C

Hidrocarbura numită etan, cu formula C_2H_6, conţine o catenă de doi atomi de carbon. O altă hidrocarbură, numită propan, cu formula C_3H_8, conţine o catenă din trei atomi de carbon, o a treia numită butan cu formula C_4H_{10} conţine patru atomi de carbon:

Eten — Propan — Butan

Aceste hidrocarburi pot fi formulate mai simplu şi astfel:

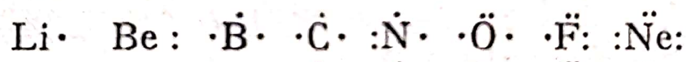


Etan — Propan — Butan

Nici un alt element nu formează catene de mărimea şi complicaţia catenelor de carbon. (Cea mai lungă catenă la o hidrură de siliciu conţine 6 atomi de siliciu; cele mai lungi catene de azot şi oxigen, conţin 3 atomi).

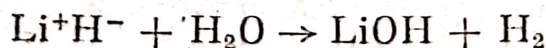
Deosebirile dintre hidrocarburi şi hidrurile anorganice. Combinaţiile carbonului cu hidrogenul se numesc hidrocarburi. Cea mai simplă hidrocarbură este metanul.

Carbonul se află în perioada a 2-a alături de elementele:

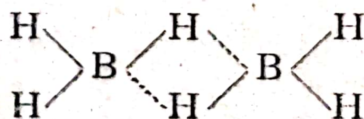


Valenţa acestor elemente faţă de hidrogen este dată de numărul grupei pînă la grupa a IV-a apoi se calculează scăzînd numărul grupei din 8. Hidrurile acestor elemente se vor scrie:

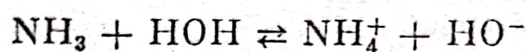
Li şi Be, fiind metale, formează hidruri ionice (saline) care hidrolizează în apă:



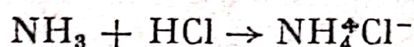
B, C, N, O, F, formează hidruri moleculare a căror polaritate creşte de la NH_3 la HF. Hidrura de bor prezintă un deficit de electroni la bor, de aceea nu este stabilă sub această formă, ci sub formă de dimer cu legături σ tricentrice între cele două molecule:



CH_4 este o hidrură covalentă nepolară cu un octet complet la carbon, săracă în energie, stabilă. Molecula metanului este neutră. Ea nu posedă electroni neparticipanţi, cu care să capteze protoni, întrucît toţi electronii de valenţă ai carbonului sînt angajaţi în legături σ cu hidrogenul. El nu este acid, căci nu poate ceda protoni nici celor mai tari baze. NH_3 este o bază deoarece captează protoni de la apă sau acizi şi formează ionul amoniu.



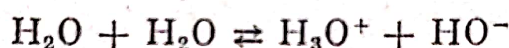
$$NH_3 + HOH \rightleftarrows NH_4^+ + HO^-$$



$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4^+Cl^-$$

H_2O are caracter amfoter; în mediu acid fixează protoni, comportîndu-se ca o bază (vezi reacţia cu HCl) iar în mediu bazic cedează protoni, funcţionînd ca acid (vezi mai sus reacţia cu NH_3).

De altfel apa ionizează şi formează ioni hidroniu şi ioni hidroxil:



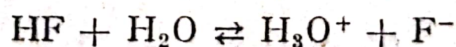
$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HO^-$$

Soluţia sa este neutră deoarece concentraţiile acestor ioni sînt egale;

$$[H_3O^+] = [HO^-], \text{ iar } pH = 7$$

Considerînd cele patru hidruri din partea dreaptă, se remarcă enorma creştere a acidităţii de la CH_4 la HF. În teoria electronică, aceasta se explică prin faptul că aceste hidruri sînt izoelectronice (moleculele lor conţin acelaşi număr de electroni, anume cîte 10, întocmai ca neonul), în timp ce sarcina nucleară a atomului central creşte de la +6 la carbon, la +9 la fluor. Nucleul atomului central atrage cu atît mai tare electronii săi şi respinge cu atît mai tare protonii cu cît sarcina sa pozitivă este mai mare.

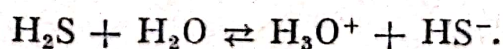
Deci, hidrura fluorului are caracter puternic acid, cedînd uşor protonul său chiar unei baze slabe:



$$HF + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + F^-$$

În perioadă, caracterul acid al hidrurilor creşte de la stînga la dreapta, iar în grupă de sus în jos.

H_2O este neutră, în timp ce soluţia H_2S în apă are caracter acid:



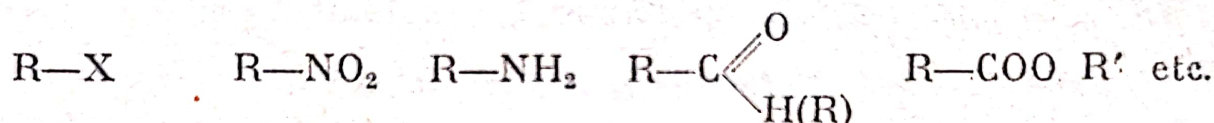
$$H_2S + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HS^-.$$

1.6. TIPURI DE LEGĂTURI ÎNTÎLNITE ÎN CHIMIA ORGANICĂ

Legături fizice. Sînt legături slabe intermoleculare. Se deosebesc trei feluri de legături fizice :
— legături van der Waals ;
— legături dipol-dipol ;
— legături de hidrogen.

Legătura van der Waals este o legătură slabă care apare între moleculele nepolare (ex. la hidrocarburi). Se manifestă prin atracții slabe între electronii unei molecule și nucleele moleculei vecine.

Legătura dipol-dipol apare între moleculele polare, datorită atracției dintre polii electrici opuşi. Legătura dipol-dipol este mai puternică decît legătura van der Waals :



derivați halogeni, nitroderivați, amine, aldehide cetone, esteri.

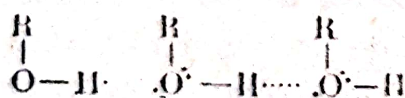
Legătura de hidrogen este o legătură de tip dipol-dipol între molecule puternic polare care conțin atomi de hidrogen legați de elemente puternic electronegative : N, O, F.

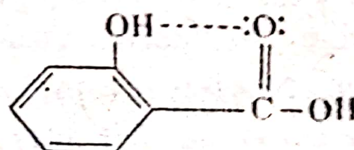
Legăturile de hidrogen pot fi :

a) intermoleculare

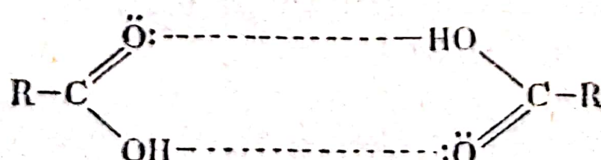
b) intramoleculare

alcool





Acid salicilic



Acid carboxilic

Legătura de hidrogen este cea mai puternică legătură fizică, de aceea constantele fizice (*p.f.*, *p.t.*) sînt relativ ridicate la substanțele ce prezintă asociații moleculare prin legături de hidrogen.

Legături chimice. Atomii (cu puține excepții), la temperatură nu prea înaltă se combină între ei sau cu atomii altor elemente. Prin acest proces se degajă energie. Combinîndu-se atomii dau naștere unor sisteme mai sărace în energie, deci mai stabile, decît dacă ar rămîne în stare liberă. Prin combinarea atomilor pot lua naștere trei tipuri de legături chimice : legături ionice, legături covalente sau legături metalice.

Factorii care determină formarea uneia sau alteia din aceste legături sînt :

— energia de ionizare (potențial de ionizare) care este egală cu energia ce se consumă pentru a îndepărta un electron (sau mai mulți) dintr-un atom în stare gazoasă, spre a da naștere unui ion pozitiv. Cele mai mari energii de ionizare le au gazele rare, semn că straturile lor exterioare sînt ocupate cu electroni, deci foarte stabile ; tendința acestor atomi de a ceda electroni este deci foarte mică. Cele mai mici energii de ionizare le au metalele alcaline, deoarece au electronul de valență într-un orbital *s* dintr-un strat nou, mai depărtat și deci mai slab atras de nucleul atomic. Totodată, acest electron este mai bine ecranat de electronii interiori ;

— afinitatea pentru electroni. Se numește afinitate pentru electroni, energia care se degajă atunci cînd un atom acceptă un electron în stratul său de valență, transformîndu-se astfel în ion negativ. Cele mai mari afinități pentru electroni le au halogenii, în timp ce metalele alcaline nu au afinitate pentru electroni. Formarea ionilor divalenți O^{2-}, S^{2-} spre deosebire de formarea anionilor monovalenți, necesită energie. Fenomenul se explică prin respingerea celui de al 2-lea electron de către primul intrat în moleculă. Electronegativitatea este (după Pauling) capacitatea unui atom, făcînd parte dintr-o moleculă, de a atrage electroni înspre el ;

— dimensiunile atomilor. În general atomii cu dimensiuni mici au o tendință mai mare de a forma legături covalente, decît atomii cu înveliș electronic similar, dar cu dimensiuni mai mari.

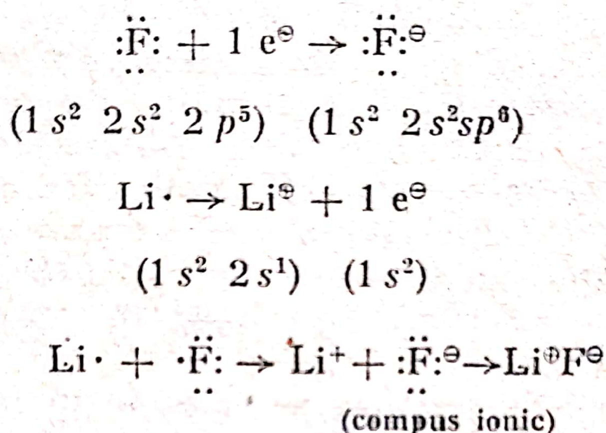
Raportul dintre razele celor doi atomi sau ioni care se combină are o influență mare. O rază mică a cationului și o rază mare a anionului favorizează covalența.

Legături ionice și covalente. Compușii uzuali din chimia anorganică sînt caracterizați în general prin legături ionice. Acestea se formează prin cedarea sau captarea de către un atom a unuia sau mai multor electroni pentru a ajunge la un strat exterior de electroni complet și stabil. Atomul devine deci o particulă încărcată pozitiv sau negativ numită ion.

Cel mai electronegativ element din sistemul periodic este fluorul. Atomul de fluor are şapte electroni pe cel de al doilea strat.

Captarea unui electron duce la formarea ionului negativ de fluorură, foarte stabil, care are aceeaşi configuraţie electronică cu neonul.

Deci reacţia unui atom de fluor cu un atom de litiu implică transferul unui electron de la litiu la fluor. Litiu devine un ion pozitiv (cation) cu configuraţia de electroni a heliului, în timp ce fluorul devine un ion negativ (anion) cu configuraţia de electroni a neonului :



$$:\underset{\cdot\cdot}{\ddot{F}}: + 1\,e^{\ominus} \rightarrow :\underset{\cdot\cdot}{\ddot{F}}:^{\ominus}$$

$$(1\,s^2\ 2\,s^2\ 2\,p^5)\quad (1\,s^2\ 2\,s^2 sp^6)$$

$$Li\cdot \rightarrow Li^{\oplus} + 1\,e^{\ominus}$$

$$(1\,s^2\ 2\,s^1)\quad (1\,s^2)$$

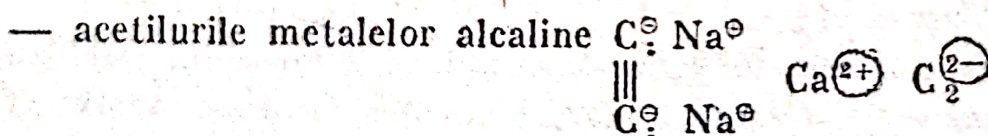
$$Li\cdot + \cdot\underset{\cdot\cdot}{\ddot{F}}: \rightarrow Li^{+} + :\underset{\cdot\cdot}{\ddot{F}}:^{\ominus} \rightarrow Li^{\oplus}F^{\ominus}$$

(compus ionic)

Tăria unei legături ionice este influenţată de sarcina ionică ; creşterea diametrului ionic slăbeşte tăria legăturii, iar pentru ionii cu acelaşi diametru, tăria legăturii creşte cu sarcina ionică.

Legătura ionică se stabileşte numai între elemente foarte diferite ca electronegativitate.

În chimia organică apare în :



— acetilurile metalelor alcaline $\begin{matrix} C^{\ominus}_{\cdot\cdot}\ Na^{\oplus} \\ ||| \\ C^{\ominus}_{\cdot\cdot}\ Na^{\oplus} \end{matrix}$ $Ca^{2+}\ C_2^{2-}$

— alcoxizi $R—O^{\ominus}\,Na^{\oplus}$

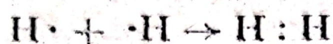
— fenoxizi $C_6H_5—O^{\ominus}Na^{\oplus}$

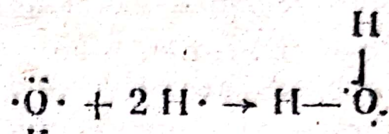
— săruri de Na, K ale acizilor organici : $CH_3—COO^{\ominus}Na^{\oplus}$.

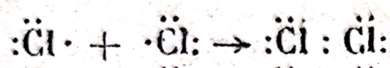
La interacţiune cu apa, majoritatea compuşilor ionici menţionaţi hidrolizează, soluţiile lor avînd caracter bazic.

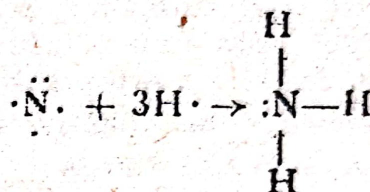
Legătura covalentă. Legătura covalentă se formează prin punerea în comun de electroni, cîte unul sau mai mulţi din partea fiecărui atom, formînd perechi ce aparţin ambilor atomi. Atomii legaţi covalent posedă fiecare un număr de electroni egal cu ai gazului inert apropiat (dublet, octet).

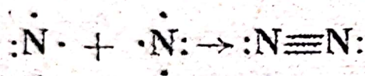
Covalenţa se realizează între elemente cu caracter chimic foarte apropiat şi între atomi identici, cum sînt moleculele gazelor sau a compuşilor organici. Legătura covalentă este o legătură rigidă orientată în spaţiu :

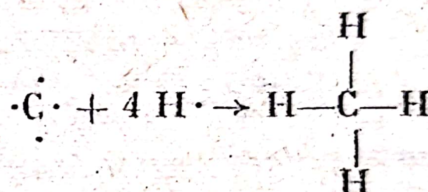




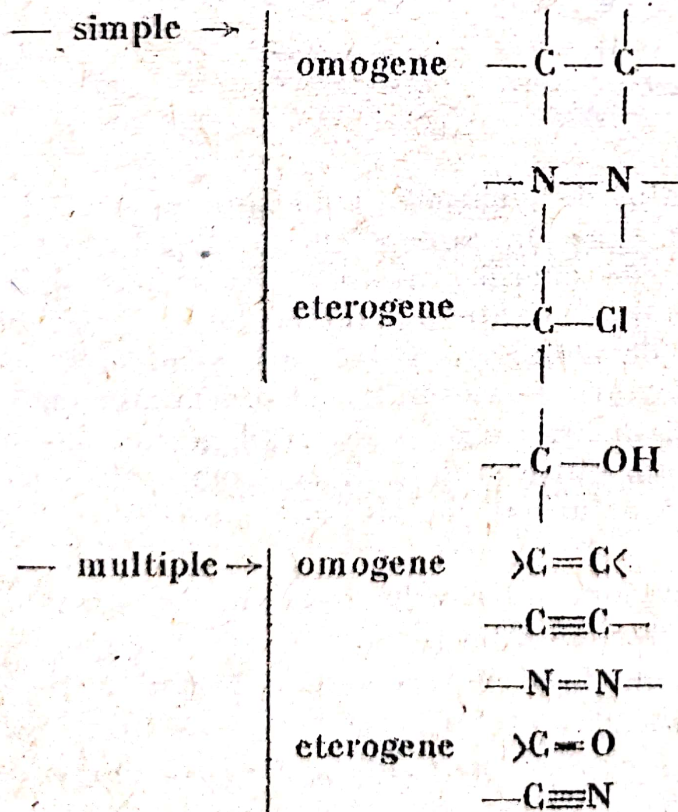








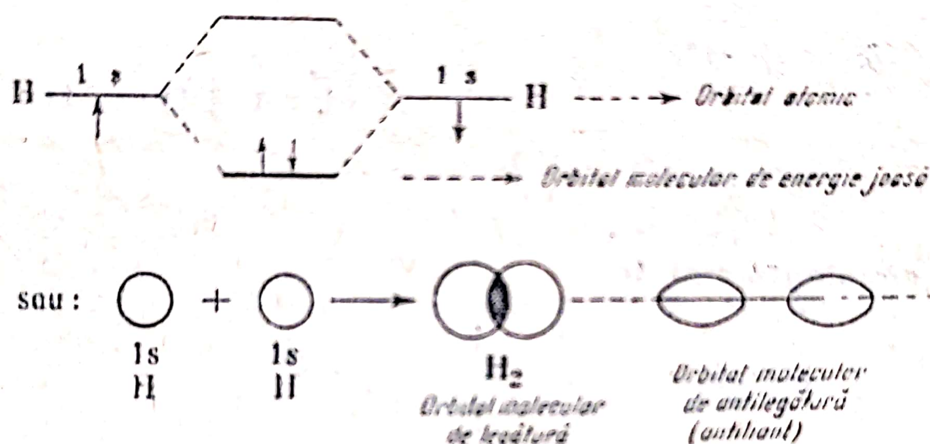
Legăturile covalente pot fi :



a) Electronii care realizează legătura covalentă se numesc electroni participanţi şi se notează obişnuit prin liniuţă de valenţă. Electronii neparticipanţi aparţin în exclusivitate atomilor de la care provin. Aceştia din urmă participă uneori la formarea legăturilor coordinative sau donor-acceptor din combinaţiile complexe.

b) După mecanica cuantică, prin covalenţă se înţelege contopirea a doi orbitali atomici de la doi atomi identici sau diferiţi pentru a forma un orbital molecular ce aparţine deopotrivă celor doi atomi. În realitate se formează doi orbitali moleculari: un orbital molecular de energie joasă numit orbital de legătură ce determină atracţia celor două nuclee şi un orbital de energie înaltă ce determină repulsia celor două nuclee numit orbital de antilegătură.

Molecula H_2 se formează din doi atomi de hidrogen astfel:

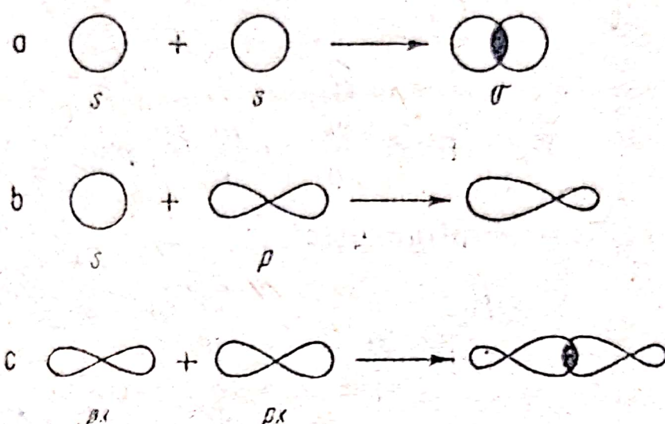


Cei doi electroni ocupă orbitalul de legătură şi au spin opus. Orbitalii de antilegătură rămîn neocupaţi în moleculele de H_2, în starea fundamentală (starea obişnuită, de energie minimă). Ei se pot ocupa însă cu electroni în anumite stări excitate ale moleculelor. (Dacă se unesc în acelaşi mod doi atomi de heliu, va fi necesară utilizarea ambilor orbitali moleculari pentru a aranja cei patru electroni din molecula He_2. Avînd ambii orbitali de legătură şi de antilegătură la fel completaţi, molecula este ceva mai puţin stabilă decît atomii. Evident, heliul există în natură sub formă de atomi, iar He_2 nu a fost niciodată observat).

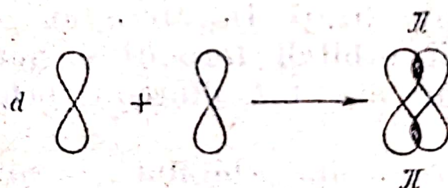
După simetria norului de electroni între cele două nuclee orbitalul molecular poate fi de tip σ (sigma) şi de tip π.

Orbitalul molecular σ are o simetrie cilindrică de-a lungul axei ce uneşte centrele, este sărac în energie, stabil şi se formează prin contopirea orbitalilor atomici: *s-s*, *s-p*, *p-p*, în cazul în care cei doi orbitali *p* sînt coliniari; situaţia c).

Exemplu :



Orbitalul molecular π se formează prin contopirea orbitalilor atomici : p-p cu condiția ca aceștia să fie orientați pe axe paralele, situația d). Acesta are o geometrie plană de-a lungul axei ce unește centrele. Se formează după realizarea legăturii σ deoarece implică orbitali atomici mai bogați în energie :

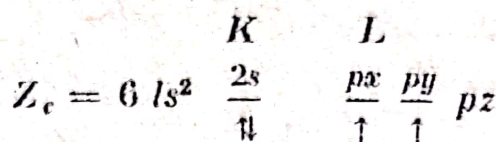


Legătura covalentă se formează de obicei cu orbitali atomici hibrizi.

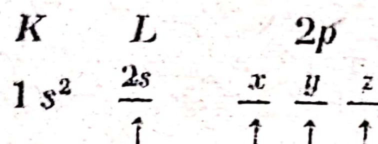
Orbitalii atomici p, d, f populați incomplet cu electroni îngăduie o redistribuire a acestora spre a se realiza structuri energetice minime în vederea stabilirii de orbitali moleculari. Astfel, prin tranziția electronică $s \rightarrow p$ distribuția norului electronic se modifică realizîndu-se orbitali hibrizi sp^3, sp^2, sp, după numărul de electroni existenți în atomul respectiv.

Exemplu :

În atomul de carbon, în starea fundamentală doi electroni cu spin opus se află în orbitalul $2s$, iar ceilalţi doi (cu spin paralel) ocupă orbitalii px şi py



În starea activată are configuraţia :



Deci legătura covalentă se formează cu electroni impari.

Atomul de carbon în stare excitată posedă patru electroni impari care se pot cupla cu alţi electroni cu spin opus realizîndu-se o configuraţie a carbonului de 8 electroni. Numărul de electroni va fi diferit în compuşii saturaţi şi nesaturaţi ai carbonului.

Sub influenţa atomilor (de hidrogen sau a altor atomi) cu care se combină, orbitalul $2s$ al atomului de carbon se contopeşte cu trei orbitali $2p$ dînd patru orbitali degeneraţi (de geometrie şi energie identică) numiţi orbitali hibridizaţi. Deoarece un orbital s se contopeşte cu trei orbitali p, noii orbitali formaţi se numesc orbitali sp^3. Un orbital sp^3 se compune din 1/4 dintr-un orbital s şi 3/4 dintr-un orbital p.

Pentru a înălţa electronii din orbitalul s la nivelul orbitalului sp^3 se consumă energie, numită energie de promovare, însă energia de legătură care se cîştigă prin formarea celor patru legături C—H compensează energia consumată.

Cei patru orbitali σ cu hibridizare sp^3 ai carbonului, identici între ei sînt orientaţi în direcţia colţurilor unui tetraedru regulat în al cărui centru se află nucleul atomului C. Unghiul dintre axele a doi orbitali sp^3 este de 109°28′ (fig. 1.2).

În compuşii saturaţi atomul de carbon este hibridizat sp^3 tetraedric cu un unghi între legături de 109°28′ (toate legăturile sînt σ) (fig. 1.3).

Cei patru orbitali atomici hibrizi sp^3 sînt utilizaţi doar pentru formarea de legături cu alţi patru atomi. Dacă trebuie să se formeze legături doar cu trei atomi, atunci se hibridizează doar trei orbitali, unul s şi doi p, formînd trei orbitali hibrizi sp^2. Astfel rămîne un orbital p nehibridizat. Această stare de hibridizare se numeşte trigonală. Orbitalul sp^2 are cam aceeaşi formă ca orbitalul sp^3, dar diferenţa dintre dimensiunile lobilor nu este atît de marcată şi deci nu are chiar aceeaşi eficienţă de întrepătrundere. Axele celor trei orbitali sp^2 sînt orientate

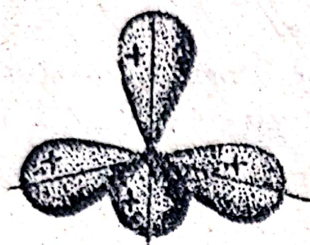


Fig. 1.2. Configurația tetraedrică a atomului de carbon

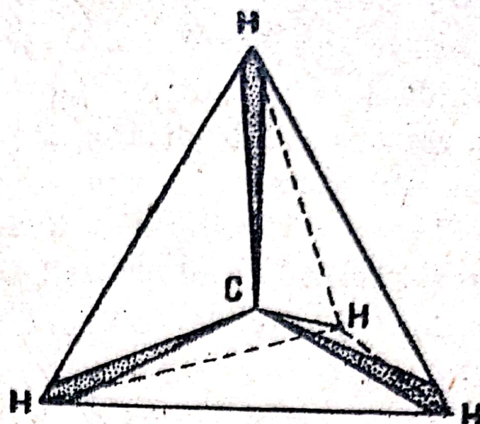


Fig. 1.3. Structura moleculei de metan

toate în același plan cu unghiul de 120°. Cele trei legături formate astfel de acești trei orbitali determină ca cei trei atomi atașați la atomul de carbon să fie localizați tot în același plan, formînd între ei unghiuri de 120°. Orbitalul p care a rămas nehibridizat este perpendicular pe acest plan avînd lobii săi egal dispuși deasupra și dedesuptul planului. Orbitalii hibrizi sp^2 au 33 1/3% caracter s.

O primă consecință a prezenței orbitalilor p nehibridizați reiese dacă examinăm formarea unei legături între doi atomi avînd ambii o hibridizare sp^2 și formînd o dublă legătură C=C.

Le fiecare atom de carbon, în afară de cei trei orbitali hibridizați (sp^2) ce formează trei legături σ, mai există și un orbital p nehibridizat. Acești orbitali p sînt simetrici în jurul axelor perpendiculare pe planul molecular. Cei doi orbitali p paraleli se întrepătrund la maxim lateral formînd un orbital molecular π.

În compușii nesaturați care conțin o dublă legătură C=C sau C=O etc. carbonul implicat la dubla legătură este trigonal cu un unghi între legături de 120° și hibridizat sp^2 (fig. 1.4).

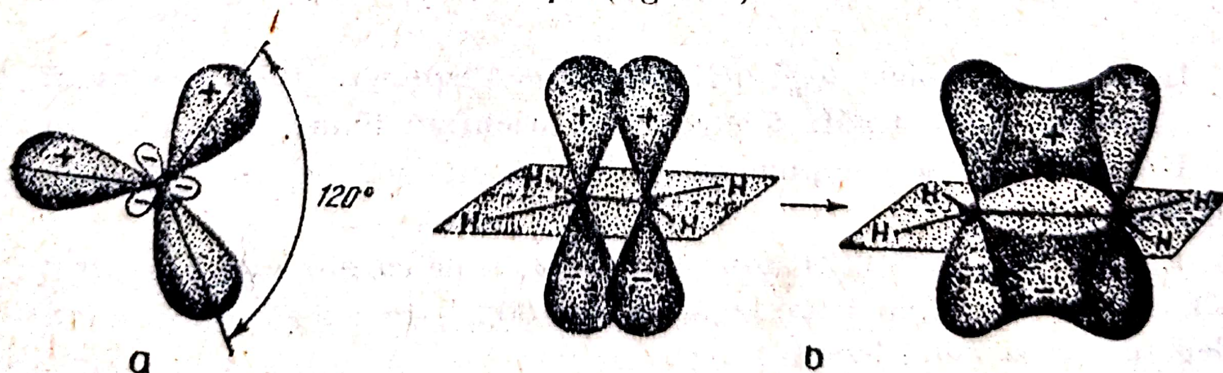


Fig. 1.4. Configurația trigonală a atomului de carbon (a) și structura moleculei de etenă (b).

Legăturile σ formate din orbitalii hibrizi sp^2 și sp sînt mai scurte decît legăturile formate din orbitalii hibrizi sp^3.

Deci dubla legătură C=C cuprinde o legătură σ și o legătură π.

Ultima stare de hibridizare, digonală se produce la formarea de legături cu doi atomi.

Se hibridizează orbitalul s și doar un singur orbital p, formînd doi orbitali sp și rămînînd doi orbitali p nehibridizați. Unghiul dintre axele orbitalilor hibrizi este de 180°, adică se găsesc în direcții opuse pe o dreaptă (fig. 1.5).

Fig. 1.5. Formarea legăturii între un orbital s și un orbital hibrid sp.

Cei doi orbitali p nehibridizați sînt perpendiculari unul pe celălalt și perpendiculari pe axele hibridului, așa încît, un atom de carbon legat de doi atomi prin legături σ formate de orbitalii sp va prezenta următoarea dispunere a orbitalilor p nehibridizați (fig. 1.6).

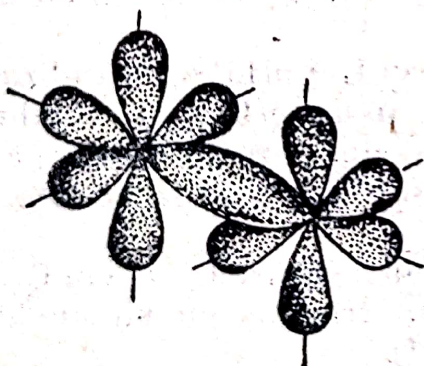
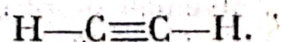


Fig. 1.6. Doi atomi de carbon hibridizați sp.

După cum dublele legături creează o dispunere total coplanară a șase atomi, tripla legătură creează o orientare liniară a patru atomi.

Un orbital sp se compune din 1/2 dintr-un orbital s și 1/2 dintr-un orbital p.

La tripla legătură C≡C sau C≡N atomul de carbon este hibridizat sp digonal cu un unghi între legături de 180°. Tripla legătură cuprinde o legătură σ și două legături π:



H—C≡C—H.

Legătura covalentă poate fi: nepolară și polară.

La legătura covalentă nepolară perechea de electroni ce formează această legătură provine de la doi atomi cu electronegativități apropiate. Densitatea de electroni va fi maximă într-o regiune aflată la distanță egală de cele două nuclee. Această distribuție electronică simetrică în interiorul unei legături nu apare numai în molecule simetrice. Există și molecule asimetrice care conțin legături simetrice (de exemplu în hidrocarburi saturate). Substanțele formate prin acest tip de legătură formează rețele moleculare cu distanțe mari între molecule pentru că forțele de atracție sînt forțe fizice van der Waals, de aceea constantele fizice sînt scăzute. Sînt neelectroliți. Sînt insolubile în apă, dar solubile în solvenți nepolari. Legătura covalentă nepolară este specifică chimiei organice (de ex. hidrocarburile au structura nepolară).

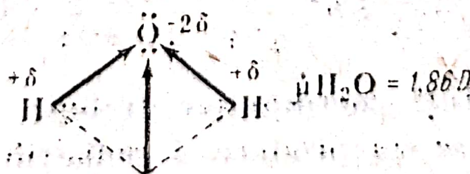
La legătura covalentă polară perechea de electroni ce formează legătura provine de la doi atomi diferiți ca electronegativitate și va fi deplasată mai mult spre atomul mai electronegativ. În moleculă apar două centre cu sarcini electrice opuse sau un dipol și molecula are structura nesimetrică. Polaritatea unei molecule este dată de momentul de dipol sau dipol momentul μ care este produsul dintre una din sarcini și distanța dintre sarcini $\mu = ed$.

Cu cît lungimea dipolului este mai mare, cu atît crește polaritatea moleculei. Dipolmomentul se măsoară în unități electrostatice u.es. Unitatea sa de măsură este :

$$1 \text{ Debye} = 1 \text{ D} = 1 \times 10^{-18} \text{ u.es.}$$

Determinarea valorii dipolmomentului prezintă o mare importanță pentru cunoașterea structurii moleculare respective. Astfel moleculele care au $\mu = 0$ au o structură simetrică și ca urmare nu sînt polare. Exemplu : CS_2, CH_4, CO_2, hidrocarburile saturate.

La molecule formate din mai mulți atomi, momentul de dipol se calculează după regula paralelogramului și va fi rezultanta (fig. 3.9)

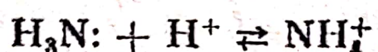


Substanțele formate prin acest tip de legătură formează tot rețele moleculare dar cu distanțe mai mici între molecule pentru că forțele de atracție dintre molecule sînt mai puternice (legături dipol-dipol sau legături de hidrogen). Ca urmare, constantele lor fizice sînt mai ridi-

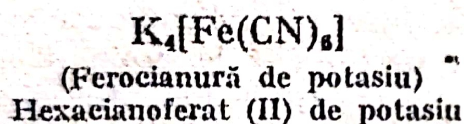
cate față de cele nepolare. La dizolvarea în apă unele ionizează, de aceea în soluție sînt electroliți. În chimia organică se întîlnește la: R—X, R—OH, $R—NO_2$, R—C=O, R—COOH, R—COOR etc.

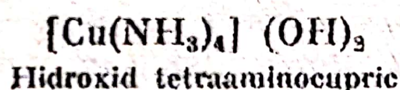
H

Legătura coordinativă. Este un tip particular de legătură covalentă. Perechea de electroni ce formează această legătură provine de la un singur atom. Atomul care pune la dispoziție perechea de electroni se numește donor, cel care o folosește se numește acceptor. Simpla legătură coordinativă întîlnită la ionii „oniu" se numește legătură dativă.



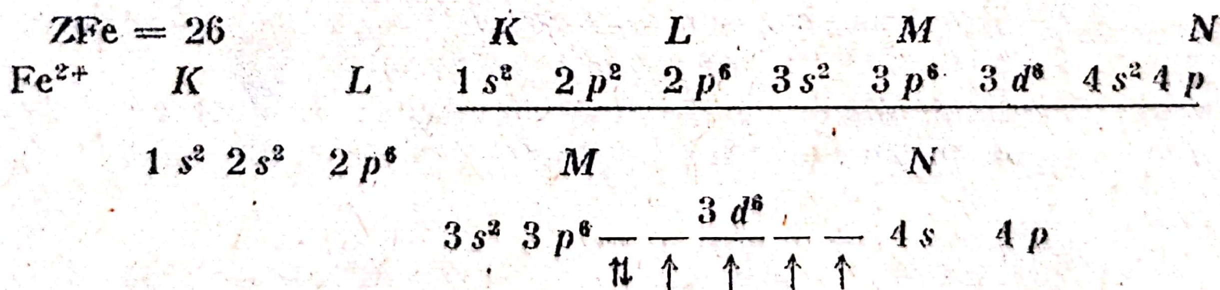
Legătura coordinativă apare în complecși, unde ionul metalic central pune la dispoziția adenzilor sau liganzilor orbitale *d* libere.



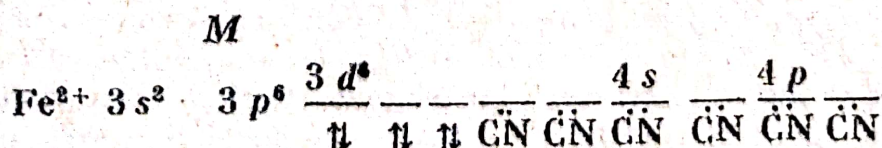


O combinație complexă cuprinde două sfere: o sferă interioară de coordinare unde ionul metalic se leagă prin legătură coordinativă de ioni negativi sau molecule neutre care posedă electroni neparticipanți. Numărul maxim de liganzi grefați de ionul metalic central se numește număr de coordonație.

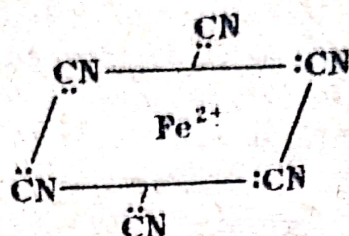
Sfera exterioară, așa numită sfera de ionizare, cuprinde ioni pozitivi sau negativi mai depărtați de ionul metalic central.



Dacă formează legături coordinative trebuie să pună la dispoziție orbitale *d* libere, deci se va produce o redistribuire a electronilor pe subnivelul *d*.



Configurația ionului de Fe^{2+} va fi d^2sp^3 octaedrică



Energiile legăturilor. Înainte de a discuta energiile implicate care mențin doi atomi legați într-o legătură covalentă, trebuie să se stabilească pe scurt un sens fizic general intuitiv al energiei pe baza căruia se poate discuta formarea și ruperea legăturilor, adică reacțiile chimice. Toate tipurile de energie sînt echivalente și interconvertibile:

1) energie cinetică (mișcare) și căldură (de fapt mișcare moleculară);

2) energie potențială care rezultă din:

a) forțe gravitaționale;

b) forțe electrice (atracția sarcinilor diferite, repulsia sarcinilor de același fel).

Ultimul tip de energie potențială (2b) aparține legăturilor chimice. Interconversia energiei se poate exemplifica dacă se consideră o bilă care cade în jos pierzînd energie potențială (gravitațională) și cîștigînd energie cinetică (mișcare). Într-un alt exemplu asemănător, energia potențială chimică din benzină este cedată prin combustie și transformată în căldură care poate fi transformată în energie cinetică a unui piston de mașină, iar acesta se transformă la rîndul său în energie cinetică a unui automobil în mișcare.

Energia potențială chimică, care este depozitată ca energie de legătură în molecule — poate fi cel mai bine considerată ca fiind analoagă cu energia potențială gravitațională, cum ar fi o bilă depozitată pe vîrful unui deal.

Ambele au tendința spontană de a evolua spre o energie potențială mai scăzută. Ambele transformă energia potențială spontan în căldură sau în energie cinetică, atunci cînd își reduc energia lor potențială. Cu cît energia potențială este mai scăzută, cu atît molecula sau bila sînt mai stabile. Un obiect sau o particulă (de exemplu un atom) izolat are o energie potențială nulă, dar două particule apropiate între ele interacționează (prin gravitație sau forțe electrice), iar energia lor potențială devine pozitivă sau negativă.

În cazul transformării moleculei în atomi izolați, energia se micșorează și devine negativă, adică mai stabilă. Energiile de legătură se folosesc deci în general ca energii negative, legăturile cele mai puternice conțin cele mai mici energii (valorile negative cele mai mari).

În reacţiile chimice, legăturile se rup şi se formează altele noi. Pentru a rupe o legătură trebuie să se furnizeze o cantitate de energie, deseori sub formă de căldură, iar la formarea unei legături se degajă energie (căldură). Cantitatea de energie în fiecare caz este caracteristică legăturii care se rupe sau se formează şi se numeşte energie de legătură. O reacţie globală reprezintă o variaţie de energie (potenţială), ΔE:

$$\Delta E = E \text{ produşi de reacţie} - E \text{ reactanţi} =$$
$$= \Sigma E \text{ legături formate} - \Sigma E \text{ legături rupte.}$$

Reacţiile în care se micşorează energia se produc spontan pentru a reduce energia, adică se formează produşi de reacţie mai stabili decît reactanţii. Asemenea reacţii elimină în general excesul de energie (ΔE) sub formă de căldură şi se numesc exoterme. În cazul opus trebuie furnizată energie (de obicei căldură) pentru a forţa reacţia să se producă (de la energie mai joasă la energie mai ridicată) şi asemenea reacţii (nespontane) se numesc endoterme. Energiile legăturilor nu pot fi direct măsurate, ci indirect prin studii termochimice ale căldurii degajate în reacţii cum ar fi combustia. Aceste studii dau pe ΔE pentru reacţiile globale.

Energia pe legătură trebuie apoi extrapolată în diverse moduri, iar valorile prezentate sînt valori medii. Totodată acestea reprezintă valorile pentru reacţiile în stare de vapori la 25°. Pentru reacţiile organice uzuale, în soluţie, energiile legăturilor trebuie corectate cu căldurile de vaporizare, de dizolvare etc. Legăturile simple au energii cuprinse în intervalul 50—100 kcal/mol, legăturile dintre atomi comportînd perechi neparticipante fiind mult mai slabe, datorită repulsiilor electrostatice dintre aceste perechi de electroni, ca în legăturile O—N, N—O, N—X O—X. Legăturile sînt mai slabe de sus în jos în grupele din sistemul periodic de exemplu C—F C—Cl C—Br C—I.

Dublele legături sînt mai puternice, deşi nu duble ca tărie faţă de legăturile simple. Diferenţa reprezintă în mare tăria componentei π a legăturii. Aşadar, legătura π dintre atomii de carbon este aproximativ (C=C) — (C—C) = 146 — 83 = 63 kcal/mol şi aceasta este energia care trebuie furnizată pentru a provoca rotaţia în jurul unei duble legături, rupînd legătura.

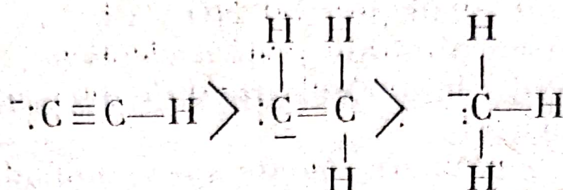
Triplele legături sînt corespunzător mai tari.

C—C 83 kcal/mol
C=C 146 kcal/mol
C≡C 200 kcal/mol.

În general legătura π este slăbită fiind dependentă de întrepătrunderea laterală.

Orbitalul atomic s este mai stabil (energie mai joasă) decît orbitalul p şi deci un orbital hibrid avînd un caracter s mai pronunţat este, de asemenea, mai stabil.

Acest lucru se manifestă în special în stabilitatea mai mare (energie mai joasă) a perechilor de electroni neparticipanți care ocupă orbitali hibrizi : *sp* sp^2 sp^3.



Descrește stabilitatea
(crește energia)

Reactivitatea substanțelor organice depinde de :

a) structură ;

b) factori externi :

— reactant utilizat ;

— solvent folosit ;

— parametrii de reacție : lumină, *E*, *p*, *t*, catalizator.

Caracteristicile reacțiilor din chimia organică

a) Reacțiile vor fi lente datorită tipului de legătură covalentă ;

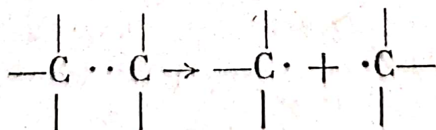
b) Ele nu sînt totale deoarece sînt limitate de reacția inversă ;

c) Apariția produșilor intermediari poate modifica mersul reacției.

Mecanismul reacțiilor din chimia organică, reprezintă modul în care are loc ruperea legăturilor covalente în reactanți și formarea altor legături covalente în produșii de reacție. Mecanismul de rupere este determinat de tipul de legătură covalentă (polară, nepolară, simplă sau dublă), de natura partenerului de reacție, de natura catalizatorului, de condițiile de reacție și de natura solventului.

Scindarea legăturii covalente simple :

a) Scindarea homolitică (simetrică) are loc în următoarele condiții : temperatură ridicată, radiații de lumină, solvenți nepolari :



Se vede că rezultă doi atomi sau doi radicali. Intermediarii vor fi atomi sau radicali, iar reacțiile vor fi reacții radicalice. Exemplu : reacțiile de substituție la alcani, cicloalcani, alchene și catena laterală a hidrocarburilor aromatice vor fi reacții radicalice (homolitice).

b) Scindarea asimetrică (heterolitică) este specifică compușilor cu legături polare obținîndu-se doi ioni. Reacțiile vor decurge prin atac nucleofil sau electrofil.

Agenții nucleofili sînt ioni negativi $X^-(Cl^-)HO^-RO^-$ ce vor ataca nuclee $X:Y \rightarrow X^+ + Y:^-$

Exemplu : $H_3C—Cl + HOH \rightarrow H_3C—OH + HCl$.

Agenții electrofili sînt ioni pozitivi NO_2^+, CL^+ ce prezintă un deficit de electroni de aceea au afinitate pentru electroni.

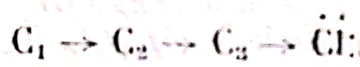
Reacțiile de substituție la nucleul aromatic decurg de obicei prin atac electrofil mai rar nucleofil.

Scindarea legăturii multiple se poate face : homolitic sau heterolitic. Astfel de ruperi homolitice sau heterolitice se produc simultan cu atașarea unui agent de adiție. Intermediarii sînt radicali și ioni simpli.

Efecte electronice în moleculele substanțelor organice. Sînt determinate de cele două tipuri de legături σ și π.

Efectul inductiv este determinat de o deplasare a electronilor legăturii simple (σ) în moleculele care conțin o grupare cu caracter electronegativ pronunțat.

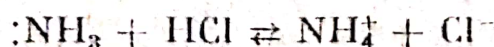
Anumiți atomi sau grupe de atomi, în funcție de caracterul lor electric, pot exercita un efect inductiv static atrăgător de electroni (Cl, OH, NH_2), care se notează cu $(-I)$ sau un efect inductiv static respingător de electroni, care se notează cu $(+I)$ (CH_3, $CH_3—CH_2$). Reiese clar că atomul de Cl, (HO, NH_2) introdus într-o moleculă exercită un efect $(-I)$:



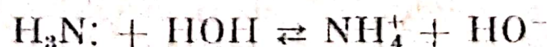
$$C_1 \rightarrow C_2 \rightarrow C_3 \rightarrow \ddot{C}l:$$

Săgețile indică sensul în care se deplasează electronii de legătură. Trebuie să se precizeze că efectul exercitat de clor scade odată cu depărtarea, se manifestă deci un efect de cîmp.

O deplasare a electronilor prin același mecanism este posibilă și sub influența factorilor externi (solvenți, reactanți etc.). Aceasta este însă o deplasare temporară, dar care joacă un rol important în reacție. Efectul exercitat se numește efect inductiv dinamic (I_d). Efectul inductiv exercitat de anumiți atomi sau grupe de atomi ne permite să înțelegem caracterul bazic sau acid al unor substanțe. De exemplu se știe că amoniacul NH_3 este o bază, conform teoriei protolitice, deoarece captează protoni de la H_2O sau acizi.



$$:NH_3 + HCl \rightleftarrows NH_4^+ + Cl^-$$

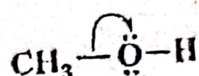


$$H_3N: + HOH \rightleftarrows NH_4^+ + HO^-$$

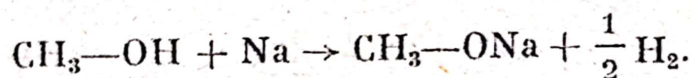
Dacă se înlocuiește un atom de hidrogen din molecula sa cu un radical alchil (CH_3, C_2H_5) caracterul bazic va crește datorită radicalilor alchil respingători de electroni, care vor mări densitatea de electroni la azot, astfel că protonul se poate fixa mai ușor.

Hidroxid de metilamoniu

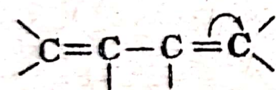
În mod asemănător se poate explica caracterul slab acid la alcooli. Radicalii alchil respingători de electroni măresc densitatea de electroni la oxigen. Din această cauză oxigenul leagă puternic protonul și soluțiile alcoolilor sînt neutre.

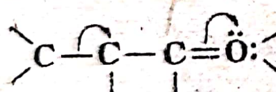


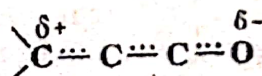
Caracterul slab acid rezultă din reacția cu Na formînd alcoxizi :



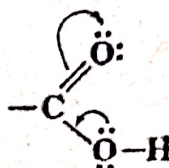
Efectul electromer (*E*) reprezintă o deplasare de electroni π sau electroni *p* neparticipanți într-o moleculă. Exemplu :

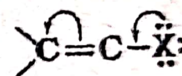






Conjugare π-π



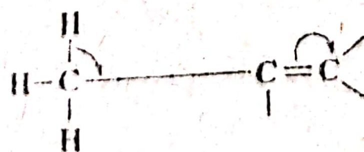


Conjugare p-π

Această deplasare de electroni π sau p se numește conjugare.

Se menționează că în afara influențelor reciproce care se exercită între electronii π ai unui sistem nesaturat sau între electronii π ai unei duble legături și electronii neparticipanți ai unui atom din moleculă (—Ö— —N: etc.) se pot exercita astfel influențe și între electronii π și electronii σ.

Exemplu



Conjugare σ-π (hiperconjugare)

Efectul electromer poate fi la fel ca efectul inductiv E_s (static) sau permanent ; E_d dinamic (temporar).

Efect $-E$ prezintă : nucleul aromatic, $-NO_2$, $-NO$, $-COOH$, $>C=O$.

Efect $+E$ prezintă : $-X$, $-OH$, $-NH_2$ etc.

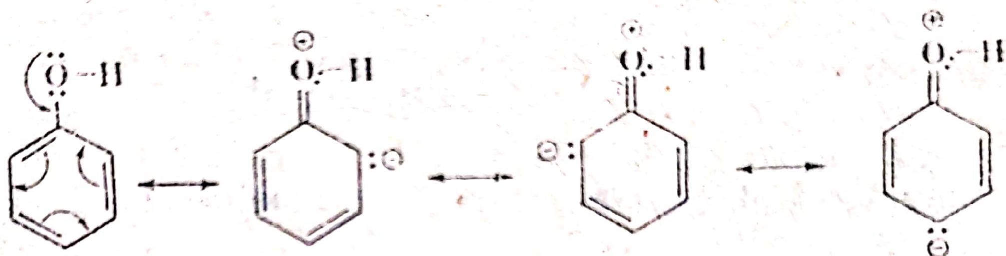
Unele molecule prezintă ambele efecte. Dacă o grupă funcțională prezintă un efect $-I$, $+E$ hotărîtor va fi $+E$.

Exemplu

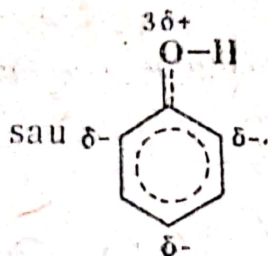
—OH

are un efect

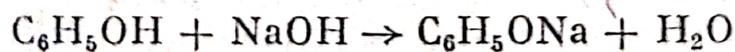
$-I$ și $+E$



sau



În acest fel se poate înțelege caracterul acid pronunțat la fenoli față de alcooli deoarece nucleul aromatic atrăgător de electroni va micșora densitatea de electroni la atomul de oxigen și protonul va fi mai slab legat. Caracterul lor acid poate fi pus în evidență în reacție cu indicatori sau cu hidroxizi alcalini cu care formează fenoxizi.



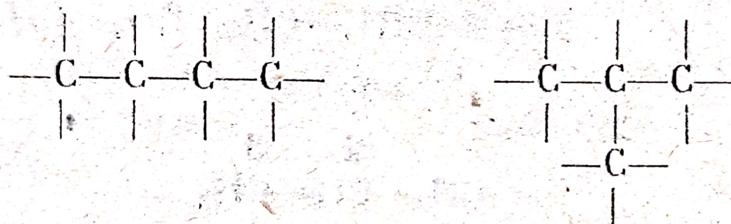
$$C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

În mod asemănător se explică comportarea acizilor, amidelor etc.

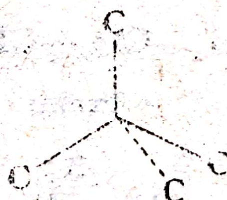
2. HIDROCARBURI

2.1. ALCANI (PARAFINE)

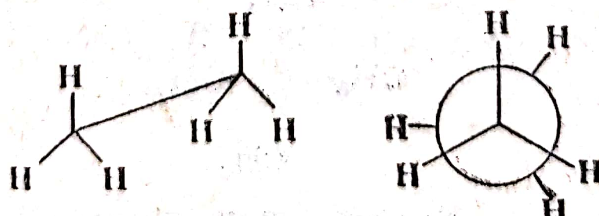
Definiție. Alcanii sînt hidrocarburi aciclice saturate care conțin atomii de carbon legați prin legături σ, formînd catene liniare sau ramificate :



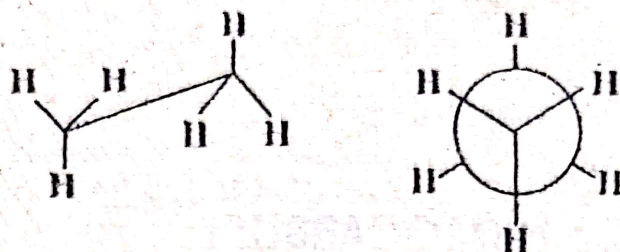
Atomii de carbon implicați în legătura σ (sigma) sînt hibridizați sp^3 avînd configurație tetraedrică cu un unghi între legături de 109°28′.



Simpla legătură C—C permite rotirea liberă a atomilor în jurul acestei legături ; de aceea, grupele funcționale ocupă o infinitate de poziții în spațiu remarcabile fiind două : eclipsată



şi intercalată, mai stabilă, pentru că repulsiile între atomii de hidrogen sînt minime:



Distanţa dintre doi atomi de carbon simplu legaţi este 1,54 Å, iar distanţa C—H 1,09 Å.

Formula generală: C_nH_{2n+2} unde $n = 1, 2, 3, \ldots$

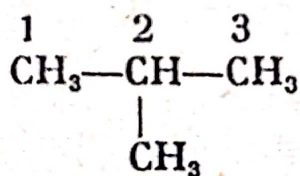
pentru $n = 1$ CH_4 Metan

$n = 2$ $CH_3—CH_3$ Etan

$n = 3$ $CH_3—CH_2—CH_3$ Propan

$n = 4$ $CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$

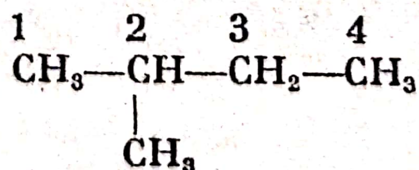
n-Butan



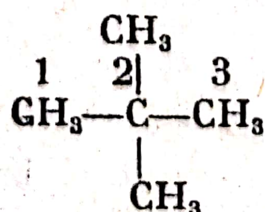
Izobutan (2-Metilpropan)

$n = 5$ $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$

n-Pentan



Izopentan (2-Metilbutan)



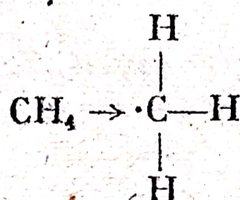
Neopentan (2-Dimetilpropan)

Nomenclatură. Primii patru termeni au denumiri speciale. Termeni următori se citesc adăugînd suxiful „an" la numele grecesc cu acelaşi număr de atomi de carbon. Omologii sînt substanţe cu formule moleculare diferite, dar cu proprietăţi asemănătoare.

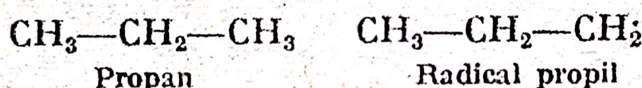
Exemplu : $CH_3—CH_3$, $CH_3—CH_2—CH_3$ cei doi omologi diferă printr-o grupă CH_2 şi au aceleaşi proprietăţi.

Radicali şi izomeri. Se numeşte radical, o moleculă ce prezintă un octet incomplet la unul dintre atomi. Se obţin prin eliminarea unuia sau mai multor atomi de hidrogen din molecula de hidrocarbură.

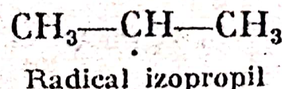
Radicalii monovalenţi ai alcanilor se citesc înlocuind sufixul „an" cu sufixul „il" şi se numesc radicali „alchil" :



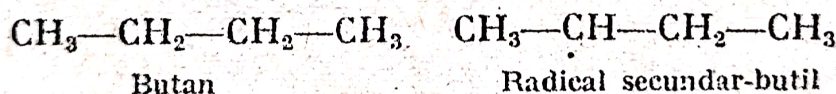
Metan Radical metil



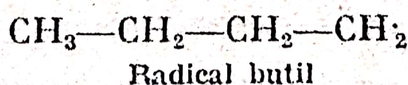
Propan Radical propil



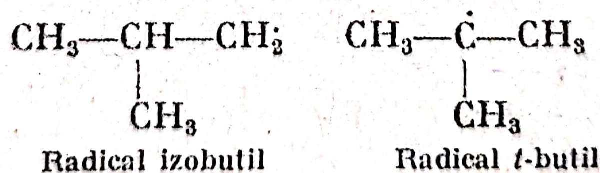
Radical izopropil



Butan Radical secundar-butil

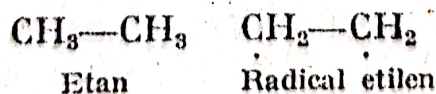


Radical butil

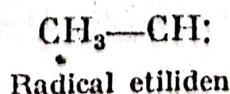


Radical izobutil Radical *t*-butil

Radicalii divalenţi se citesc înlocuind sufixul „an" cu sufixul „ilen" sau „iliden"



Etan Radical etilen

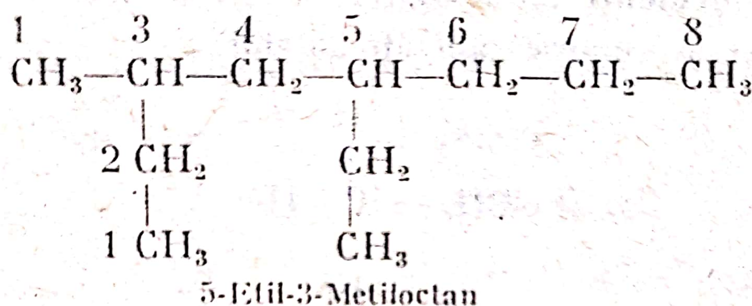


Radical etiliden

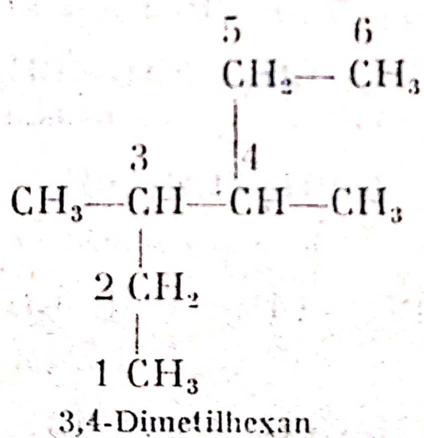
Izomerii sînt substanțe cu aceeași formulă moleculară, dar cu proprietăți diferite.

Izomeria de catenă întîlnită la alcani afectează numai constantele fizice. (Izoalcanii au p.f. mai mici decît alcanii normali corespunzători). Izomerii de catenă apar de la butan și cresc cu numărul atomilor de carbon din moleculă. Citirea izomerilor de catenă se face astfel:

Se alege drept catenă principală catena cea mai lungă din moleculă, se numerotează atomii de carbon de la extremitatea unde se face ramificarea, apoi se citesc radicalii în ordinea alfabetică (I.U.P.A.C.), indicîndu-se carbonul de care sînt grefați, iar la sfîrșit, catena cea mai lungă: Exemplu:



5-Etil-3-Metiloctan



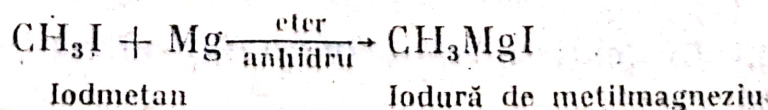
3,4-Dimetilhexan

Stare naturală. Se găsesc în gaze naturale și în țiței de unde se și separă.

Metode de obținere:

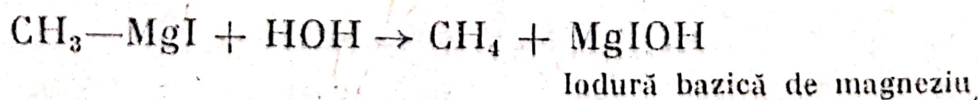
1) reacții de hidroliză

— compuși organometalici



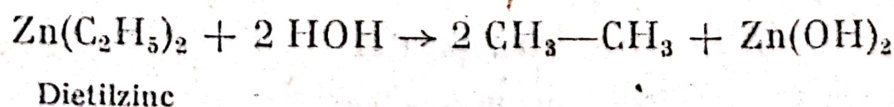
$$CH_3I + Mg \xrightarrow[\text{anhidru}]{\text{eter}} CH_3MgI$$

Iodmetan — Iodură de metilmagneziu



$$CH_3{-}MgI + HOH \rightarrow CH_4 + MgIOH$$

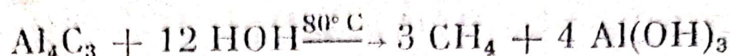
Iodură bazică de magneziu



$$Zn(C_2H_5)_2 + 2\,HOH \rightarrow 2\,CH_3{-}CH_3 + Zn(OH)_2$$

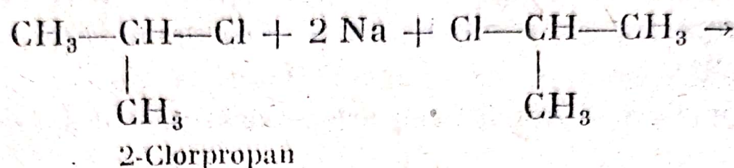
Dietilzinc

— carburi metalice



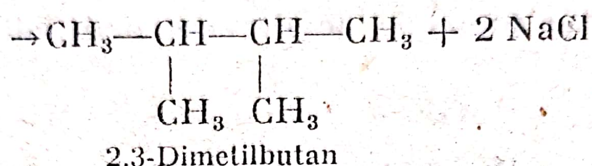
$$Al_4C_3 + 12\ HOH \xrightarrow{80°C} 3\ CH_4 + 4\ Al(OH)_3$$

(2) Metoda Wurtz → alcani simetrici



$$CH_3—\underset{\substack{|\\CH_3}}{CH}—Cl + 2\ Na + Cl—\underset{\substack{|\\CH_3}}{CH}—CH_3 \rightarrow$$

2-Clorpropan

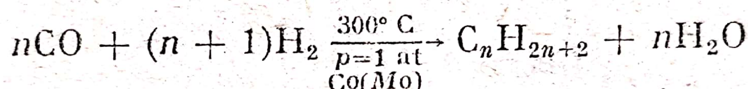


$$\rightarrow CH_3—\underset{\substack{|\\CH_3}}{CH}—\underset{\substack{|\\CH_3}}{CH}—CH_3 + 2\ NaCl$$

2,3-Dimetilbutan

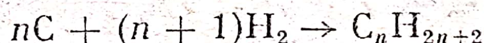
(3) Sinteze de benzine sintetice

— procedeul Fischer-Tropsch din gaz de sinteză



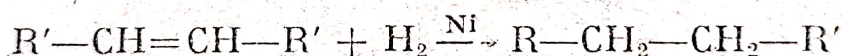
$$nCO + (n+1)H_2 \xrightarrow[\substack{p=1\ at\\Co(Mo)}]{300°C} C_nH_{2n+2} + nH_2O$$

— procedeul Bergius prin hidrogenarea cărbunilor de pămînt amestecați cu ulei mineral, la 450°C, 300 at, folosind catalizatori $FeSO_4$, $(NH_4)_2MoO_4$



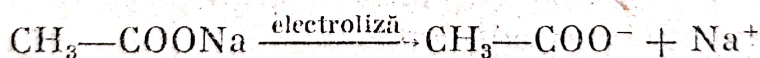
$$nC + (n+1)H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2}$$

(4) Hidrogenarea alchenelor

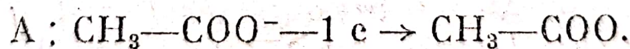


$$R'—CH=CH—R' + H_2 \xrightarrow{Ni} R—CH_2—CH_2—R'$$

(5) Sinteza anodică (Kolbe)

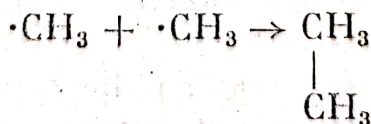


$$CH_3—COONa \xrightarrow{electroliză} CH_3—COO^- + Na^+$$



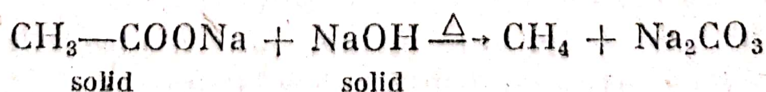
$$A:\ CH_3—COO^- — 1\ e \rightarrow CH_3—COO\cdot$$

$$CH_3—COO\cdot \rightarrow \cdot CH_3 + CO_2$$



$$\cdot CH_3 + \cdot CH_3 \rightarrow \underset{\substack{|\\CH_3}}{CH_3}$$

(6) Reacții de schimb



$$\underset{solid}{CH_3—COONa} + \underset{solid}{NaOH} \xrightarrow{\Delta} CH_4 + Na_2CO_3$$

7) Reducerea alcoolilor cu HI la 200°C.

$$C_2H_5OH + 2\,HI \rightarrow C_2H_6 + I_2 + H_2O$$

Etanol — Etan

Proprietăți fizice. În condiții normale primii 4 termeni sînt gaze, următorii termeni cu 5 pînă la 15 atomi de carbon sînt lichizi, iar cei superiori solizi.

Punctele de fierbere și densitatea cresc cu numărul atomilor de carbon din moleculă.

Alcanii normali au punctele de fierbere mai ridicate față de izoalcanii corespunzători.

Exemplu :

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$ p.f. = + 35°C

n-Pentan

$CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CH_3$ p.f. = + 25°C

Izopentan

$CH_3—C(CH_3)_2—CH_3$ p.f. = + 9°C

Neopentan

Termenii gazoși nu au miros. Mulți alcani lichizi au miros caracteristic de benzină. Fiind substanțe cu structură nepolară, sînt insolubili în apă, dar se dizolvă ușor în hidrocarburi și derivați halogenați. Cei lichizi sînt foarte buni solvenți nepolari.

Proprietăți chimice. Alcanii prezintă reactivitate scăzută comparativ cu alte hidrocarburi, deoarece conțin în moleculă numai legături σ.

Or, se știe că legătura σ este săracă în energie, stabilă pentru că densitatea de electroni este repartizată într-o singură regiune între cele două nuclee.

În molecula alcanilor există două tipuri de legături simple : legături C—H și C—C. Ca urmare se pot produce două tipuri de reacții :

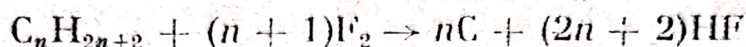
— reacții în care hidrogenul este înlocuit cu un atom de alt element sau cu o grupă de atomi, adică reacții de substituție ;

— reacții în care se produce o scindare a legăturii C—C, numite reacții de cracare — rezultînd molecule mai mici.

1. Reacţii de substituţie. Reactivitatea legăturii C—H este mai mare în cazul atomilor de carbon terţiari, datorită efectului inductiv respingător de electroni al radicalilor alchil care vor mări polaritatea legăturii C—H la carbonul terţiar.

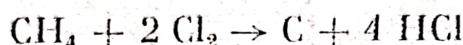
Reacţia de halogenare reprezintă înlocuirea unui atom de hidrogen dintr-o hidrocarbură prin reacţia directă între aceasta şi un halogen.

Dintre halogeni, fluorul reacţionează cel mai energic, distrugînd molecula alcanilor conform reacţiei :



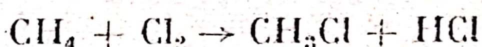
$$C_nH_{2n+2} + (n+1)F_2 \rightarrow nC + (2n+2)HF$$

Similar se comportă şi clorul cu alcanii gazoşi la lumină puternică :



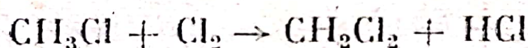
$$CH_4 + 2\,Cl_2 \rightarrow C + 4\,HCl$$

La lumină difuză metanul reacţionează cu clorul şi formează un amestec de derivaţi halogenaţi :



$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$$

Clormetan
(clorura de metil)



$$CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + HCl$$

Diclormetan
(clorura de metilen)

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow CHCl_3 + HCl$$

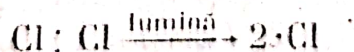
Triclormetan
(Cloroform)

$$CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + HCl$$

Tetraclormetan
(tetraclorură de carbon)

Deoarece reacţiile de halogenare (clorurare, bromurare) se petrec la lumină sau la întuneric, dar la temperatură ridicată, mecanismul de reacţie va fi înlănţuit prin intermediul unor atomi şi radicali liberi.

În reacţia de iniţiere sub acţiunea luminii are loc scindarea moleculei de clor în atomi de clor



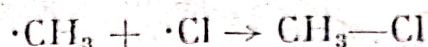
$$Cl : Cl \xrightarrow{\text{lumină}} 2\cdot Cl$$

În reacţia de propagare clorul atomic atacă molecula de metan formînd HCl şi radicali metil, care reacţionează cu molecula de clor, rezultînd alţi atomi de clor ş.a.m.d.

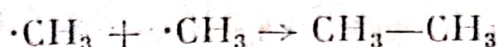
$$\cdot Cl + HCH_3 \rightarrow HCl + \cdot CH_3$$

$$H_3C\cdot + Cl : Cl \rightarrow H_3C—Cl + \cdot Cl$$

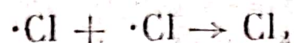
Intreruperea lanțului se produce în urma ciocnirilor între atomii de radicali liberi de tipul .



$$\cdot CH_3 + \cdot Cl \rightarrow CH_3-Cl$$



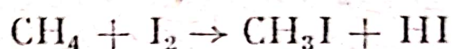
$$\cdot CH_3 + \cdot CH_3 \rightarrow CH_3-CH_3$$



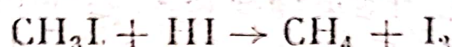
$$\cdot Cl + \cdot Cl \rightarrow Cl_2$$

Viteza de reacție depinde de viteza de formare a atomilor liberi de clor în reacția de inițiere (deci de intensitatea luminii) și de viteza de dispariție a atomilor și radicalilor liberi prin reacția de întrerupere.

Iodurarea alcanilor nu este posibilă deoarece HI format reduce iodura de alchil



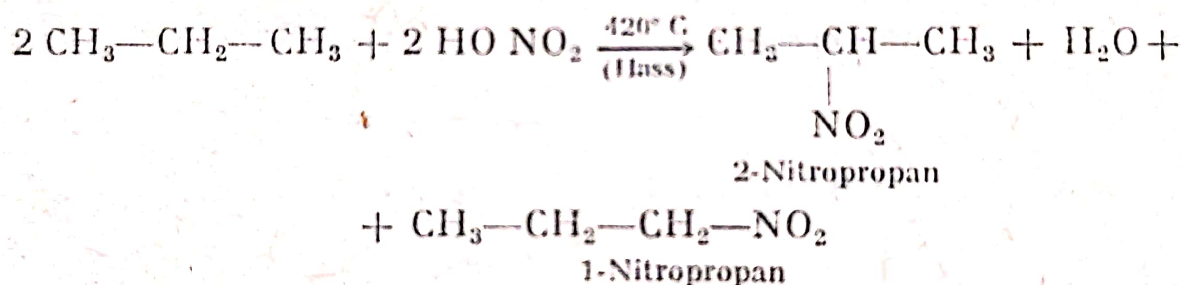
$$CH_4 + I_2 \rightarrow CH_3I + HI$$



$$CH_3I + HI \rightarrow CH_4 + I_2$$

Reacția de nitrare are loc de obicei în:

— fază gazoasă la temperatură ridicată, rezultînd și produse secundare prin ruperea catenei



$$2\,CH_3-CH_2-CH_3 + 2\,HO\,NO_2 \xrightarrow[(Hass)]{420^\circ C} CH_3-\underset{\substack{|\\ NO_2}}{CH}-CH_3 + H_2O +$$

2-Nitropropan

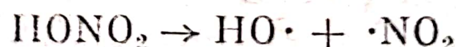
$$+\ CH_3-CH_2-CH_2-NO_2$$

1-Nitropropan

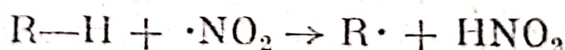
Cu randamente mici se formează CH_3-NO_2 (Nitrometan) și $CH_3-CH_2-NO_2$ (Nitroetan)

— sau în fază lichidă cu HNO_3 diluat la cald în tuburi închise la presiune mare (Konovalov).

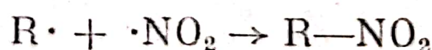
Mecanismul este radicalic dar nu înlănțuit



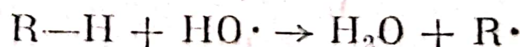
$$HONO_2 \rightarrow HO\cdot + \cdot NO_2$$



$$R-H + \cdot NO_2 \rightarrow R\cdot + HNO_2$$

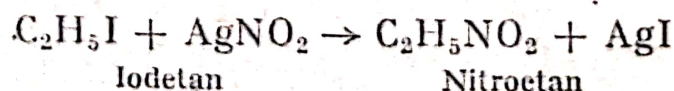


$$R\cdot + \cdot NO_2 \rightarrow R-NO_2$$



$$R-H + HO\cdot \rightarrow H_2O + R\cdot$$

De obicei, nitroalcanii se obțin în laborator prin metoda Victor Meyer, care constă în tratarea derivaților halogenați activi cu $AgNO_2$

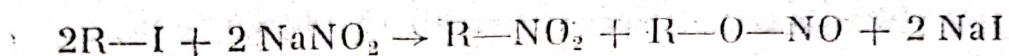


$$\underset{\text{Iodetan}}{C_2H_5I} + AgNO_2 \rightarrow \underset{\text{Nitroetan}}{C_2H_5NO_2} + AgI$$

Recent $AgNO_2$ este înlocuit cu $NaNO_2$

$$R—I + NaNO_2 \rightarrow R—NO_2 + NaI$$

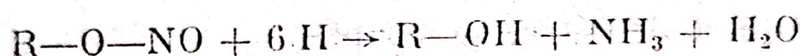
Prin aceste metode se obțin, alături de nitroderivați, și esterii acidului azotos izomeri cu ei, care se pot separa prin distilare



$$2R—I + 2\,NaNO_2 \rightarrow R—NO_2 + R—O—NO + 2\,NaI$$

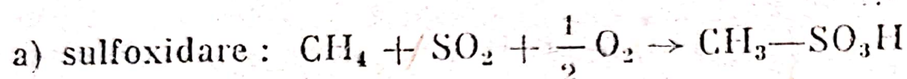
De asemenea, prin reducere se comportă diferit, nitroderivații conducînd la amine, iar esterii acidului azotos la alcooli

$$R—NO_2 + 6\,H \rightarrow R—NH_2 + H_2O$$



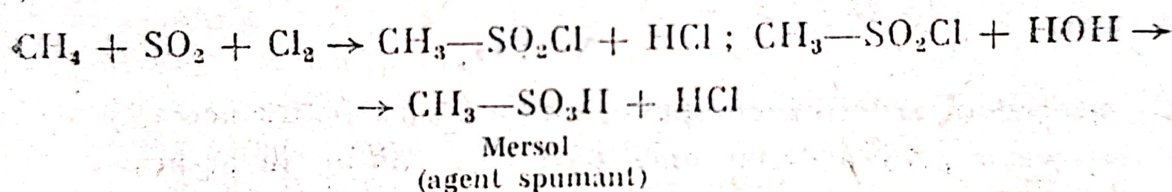
$$R—O—NO + 6\,H \rightarrow R—OH + NH_3 + H_2O$$

Reacția de sulfonare. Alcanii nu se dizolvă în H_2SO_4 diluat sau concentrat, de aceea, acizii sulfonici (mersoli) se obțin indirect:



a) sulfoxidare: $CH_4 + SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CH_3—SO_3H$

b) sulfoclorurare urmată de hidroliză

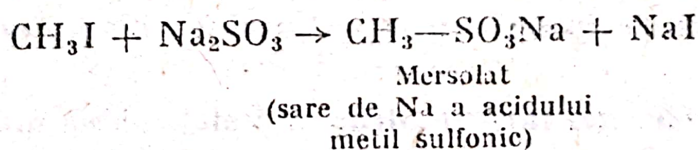


$$CH_4 + SO_2 + Cl_2 \rightarrow CH_3—SO_2Cl + HCl\ ;\ CH_3—SO_2Cl + HOH \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3—SO_3H + HCl$$

Mersol
(agent spumant)

c) reacție de schimb între $R—X$ și Na_2SO_3



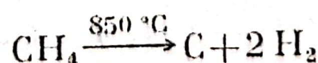
$$CH_3I + Na_2SO_3 \rightarrow CH_3—SO_3Na + NaI$$

Mersolat
(sare de Na a acidului
metil sulfonic)

2. **Reacția de cracare.** Este o reacție de descompunere termică prin încălzirea alcanilor la temperaturi ridicate 400—600°C.

Această proprietate este folosită în industria petrochimică pentru obținerea de benzină și hidrocarburi nesaturate (alchene) din fracțiuni mai grele de la distilarea primară a petrolului.

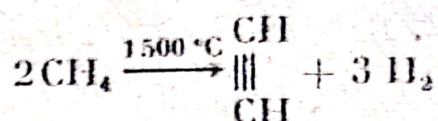
Procesul termic ce depășește 650°C se numește piroliză



$$CH_4 \xrightarrow{850\ ^\circ C} C + 2\,H_2$$

Negrul de fum rezultat pe această cale sau prin ardere incompletă este folosit la prelucrarea cauciucului, fabricarea cernelii, tușului de tipar, coloranților.

Schimbînd temperatura, se modifică și produșii de reacție



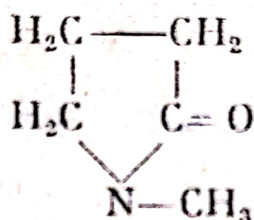
$$2\,CH_4 \xrightarrow{1500\,^\circ C} \begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix} + 3\,H_2$$

Temperatura necesară acestei reacții se obține industrial prin două procedee :

a) procedeul cu arc electric (la Borzești) ;

b) procedeul prin ardere incompletă (la Ișalnița).

În procedeul cu arc se trece metanul între electrozi metalici alimentați cu curent continuu. Deoarece la temperatură înaltă acetilena se descompune repede în elemente, ea este răcită cu o ploaie de apă. O separare foarte bună a acetilenei de CH_4 și H_2 se face prin dizolvarea ei în N-metilpirolidonă

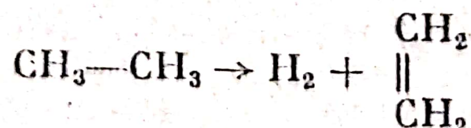


În procedeul arderii incomplete, temperatura înaltă necesară reacției se realizează prin arderea unei părți din metan în arzătoare de tip special. Metanul rămas neoxidat se transformă în acetilenă conform aceleiași ecuații chimice.

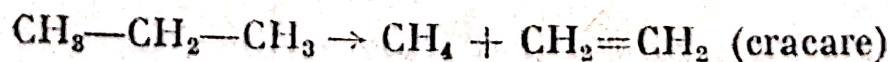
Deci, la încălzirea unui alcan se pot produce două tipuri de transformări :

— ruperea moleculei într-un alcan și o alchenă cu molecule mai mici (reacție de cracare) și

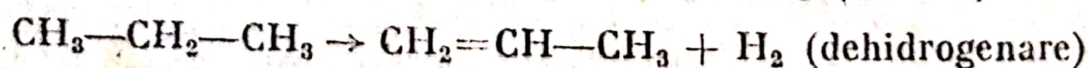
— ruperea moleculei în H_2 și într-o alchenă cu același număr de atomi de carbon (reacție de dehidrogenare) :



$$CH_3—CH_3 \rightarrow H_2 + \begin{matrix} CH_2 \\ || \\ CH_2 \end{matrix}$$



$$CH_3—CH_2—CH_3 \rightarrow CH_4 + CH_2{=}CH_2 \text{ (cracare)}$$

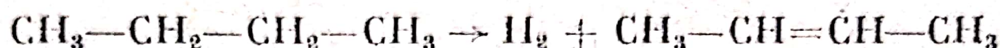


$$CH_3—CH_2—CH_3 \rightarrow CH_2{=}CH—CH_3 + H_2 \text{ (dehidrogenare)}$$

Alcanii cu molecule mai mari suferă aceleași reacții, dar ruperea moleculelor poate avea loc în poziții diferite.

Astfel, la descompunerea termică a butanului se obțin următorii produși $CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \rightarrow CH_4 + CH_2=CH—CH_3$

cracare

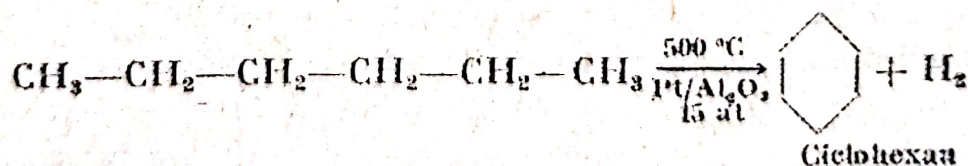


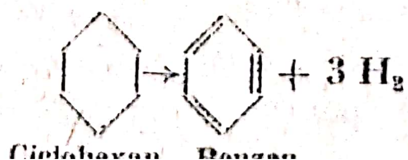
Se supun cracării la circa 550°C păcura sau motorina. Vaporii rezultați sînt conduși într-o coloană de distilare în care se separă diferite fracțiuni, asemănător cu distilarea primară a țițeiului. Pe lîngă alcani, benzina de cracare conține — spre deosebire de benzina de distilare primară — și cantități însemnate de alchene. În afară de benzină se obțin și gaze de cracare. Acestea conțin, pe lîngă H_2, alcani și alchene de la C_1 la C_4.

Gazele de cracare se folosesc ca materie primă în industria chimică. Un procedeu mai modern decît cracarea termică este cracarea catalitică. În acest procedeu temperatura este mai joasă decît la cracarea termică — 450°C —, iar materialul este condus peste un catalizator din silicat de aluminiu. Catalizatorul sub formă de pulbere fină este suspendat într-un curent de gaz.

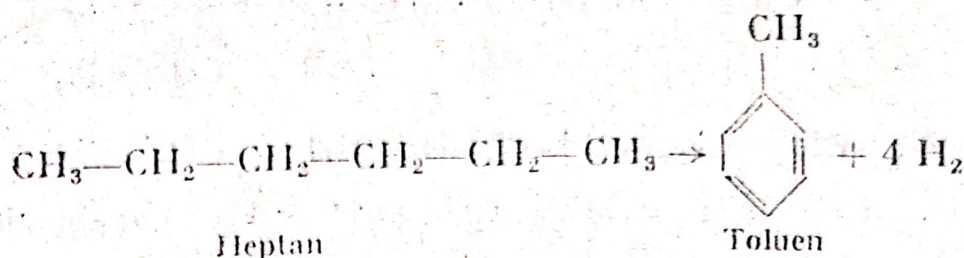
Prin acest procedeu, numit catalizä în pat fluidizat, se realizează un contact intim între hidrocarbură și catalizator. În vasul de cracare se introduc și vapori de apă care împiedică depunerea pe catalizator a cărbunelui format prin descompunerea înaintată a hidrocarburilor. În cracarea catalitică se obțin mai puține gaze decît la cracarea termică, iar benzina de cracare conține mai puține alchene însă mai mulți alcani cu catene ramificate și hidrocarburi aromatice.

Alcanii cu 6—8 atomi de carbon prin încălzire la 550°C în prezența catalizatorului de Pt depus pe Al_2O_3 formează hidrocarburi aromatice — proces numit platformare sau reformare catalitică. Benzina de distilare primară care conține alcani lichizi este trecută peste Pt la 500°C și 15 at.



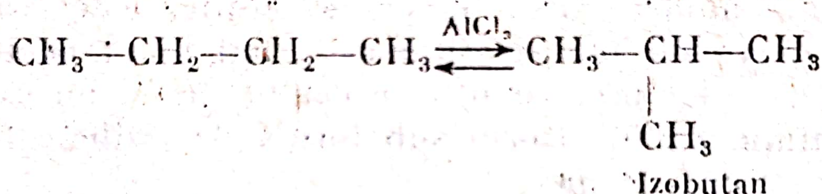


Ciclohexan Benzen



Produsul rezultat conține 75% hidrocarburi aromatice. Amestecul de hidrocarburi aromatice se extrage cu etilenglicol, apoi este supus distilării separîndu-se benzen, toluen, *para*-xilen, *orto*-xilen, *meta*-xilen și etilbenzen. Reziduul distilării conține trimetil benzen. În țara noastră acest proces de dehidrogenare se aplică la rafinăria de la Brazi, lîngă Ploiești.

3. **Reacția de izomerizare.** Prin încălzire la temperatură ridicată în prezență de $AlCl_3$ anhidră, alcanii normali trec în izomerii lor corespunzători



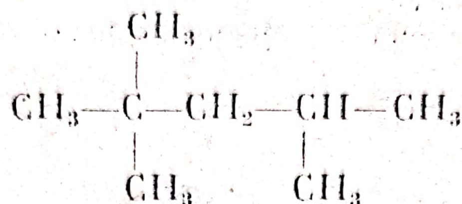
Reacția se numește izomerizare și este reversibilă. Ea are aplicații practice pentru obținerea benzinelor catalitice de calitate superioară, deoarece alcanii cu catene ramificate ard mai bine în motoarele cu explozie decît cei cu catene normale.

În motoarele cu ardere internă amestecul de aer și vapori de benzină este comprimat în cilindru și apoi aprins cu o scînteie electrică. S-a constatat că stabilitatea la oxidare în seria alcanilor crește cu gradul de ramificare și scade cu lungimea lanțului.

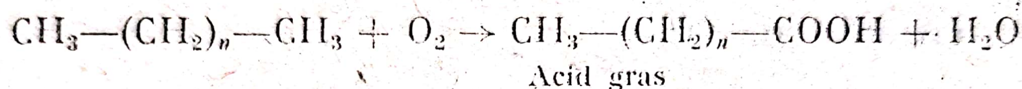
Clasificarea hidrocarburilor după viteza lor de ardere prezintă importanță în cazul alegerii pentru motoare a unor benzine care să dea un randament maxim. În legătură cu aceasta s-a stabilit că puterea motorului este maximă cînd combustibilul utilizat, în amestec cu aerul, arde încet, uniform, complet, fără depunere de cărbune și fără detonație.

Cifra octanică indică, în mod convențional, calitatea benzinelor după gradul lor de detonare. De exemplu, se consideră că *n*-heptanul, care dă detonație mare la ardere, are cifra octanică zero; spre deosebire de acesta, 2, 4, 4-trimetil pentanul nu dă detonație la ardere are C.O. = 100.

În baza acestei convenții o benzină cu C.O. = 80 se comportă ca un amestec de 80% izooctan și 20% *n*-heptan

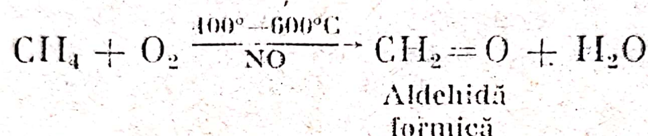


4. Reacția de oxidare. Alcanii se pot oxida cu O_2 din aer formînd alcooli, aldehide, cetone, acizi :



$$CH_3—(CH_2)_n—CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3—(CH_2)_n—COOH + H_2O$$

Acid gras

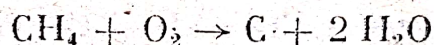


$$CH_4 + O_2 \xrightarrow[NO]{400°-600°C} CH_2=O + H_2O$$

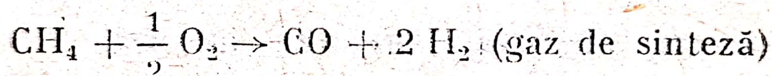
Aldehidă formică

5. Reacția de ardere

a) ardere incompletă

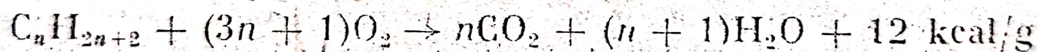


$$CH_4 + O_2 \rightarrow C + 2\,H_2O$$

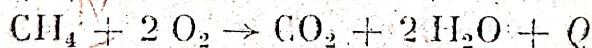


$$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO + 2\,H_2 \text{ (gaz de sinteză)}$$

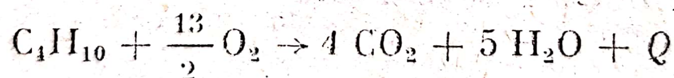
b) ardere completă



$$C_nH_{2n+2} + (3n + 1)O_2 \rightarrow nCO_2 + (n + 1)H_2O + 12 \text{ kcal/g}$$



$$CH_4 + 2\,O_2 \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O + Q$$

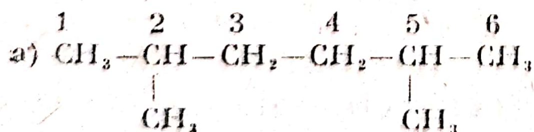


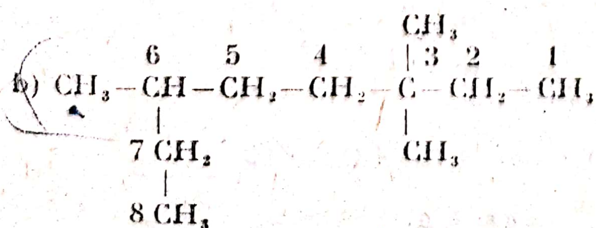
$$C_4H_{10} + \frac{13}{2}O_2 \rightarrow 4\,CO_2 + 5\,H_2O + Q$$

Această reacție stă la baza întrebuințării lor drept combustibili.

Probleme

1. Denumiți următoarele hidrocarburi :

a) 

b) 

Soluție :

a) 2,5-dimetilhexan ;
b) 3,3,6-trimetiloctan.

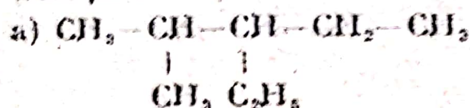
2. În izobutan se găsesc în total .... atomi de hidrogen legați la ... atomi de carbon primari.

Soluție :

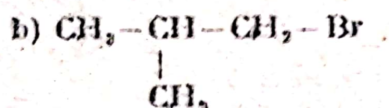
nouă ; trei.

3. Să se scrie structura :
a) 3-Etil-2-metilpentanului ;
b) 1-Brom-2-metilpropan.

Soluție :



a) $CH_3-CH(CH_3)-CH(C_2H_5)-CH_2-CH_3$



b) $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-Br$

4. Să se arate de ce sînt mai convenabile reacțiile

$$CH_2=CH_2 + HCl \rightarrow CH_3-CH_2-Cl$$

sau

$$CH-CH_2-OH + HCl \rightarrow CH_3-CH_2-Cl + H_2O$$

și nu reacția

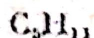
$$CH_3-CH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_3-CH_2-Cl + HCl$$

Soluție :

În primele două reacții se obține un singur derivat clorurat respectiv cloretanul, iar în ultima reacție se obțin un amestec de derivați clorurați care trebuie apoi separați.

5. Formula generală a radicalilor alchil derivați de la alcani este C_nH_{2n+1}. Formula moleculară a radicalului pentil sau amil este... ?

Soluție :



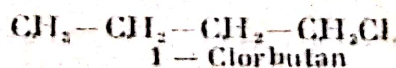
C_5H_{11}
Radical pentil

6. Doi compuși *A* și *B* reacționează cu magneziu și formează doi derivați *C* și *D*. Acțiunea apei asupra lui *C* și *D* formează în ambele cazuri butan normal. Acțiunea sodiului asupra lui *A* conduce la octan normal, iar asupra lui *B*, la 3,4-dimetilhexan. Arătați ce structură au compușii *A* și *B*.

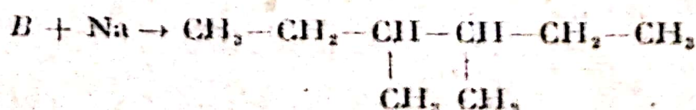
Soluție :

$$A + Na \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$

Compusul *A* are structura :

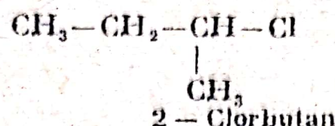


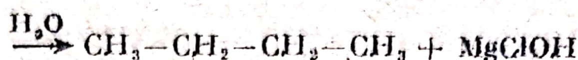
$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2Cl$$
1 — Clorbutan

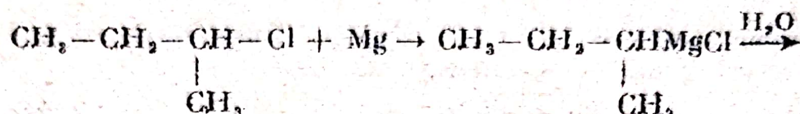


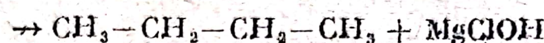
$$B + Na \rightarrow CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$$

Compusul B va fi : 3,4-dimetilhexan.



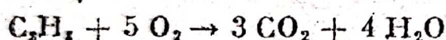


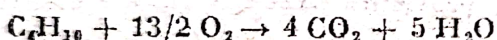




7. Se ard 10 ml amestec gazos C_3H_8 şi C_4H_{10} cu un exces de oxigen. Prin spălare cu o soluţie de KOH, volumul gazelor de ardere după condensarea apei este 34 ml. Care este compoziţia % în volume a amestecului iniţial ?

Soluţie :





Notăm cu $X = V_{C_3H_8}$ şi $y = V_{C_4H_{10}}$.

$x + y = 10$ $a = V_{CO_2}$ din prima reacţie

$3x + 4y = 34$ $b = V_{CO_2}$ din reacţia a doua

$a = 3x$; $b = 4y$

Rezolvînd sistemul se obţine : $x = 6$ şi $y = 4$, adică 40% butan şi 60% propan.

8. Într-un vas închis se găsesc 0,1 moli dintr-un n-alcan lichid şi o cantitate de oxigen stoechiometric, necesară arderii complete a acestuia.

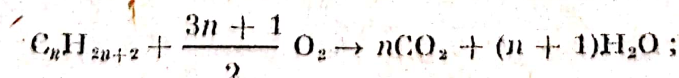
Ştiind că raportul dintre presiunea din vas înainte de ardere şi presiunea din vas după arderea alcanului, are valoarea 1,55 că presiunile sînt măsurate la aceeaşi temperatură de 27°C şi că se poate neglija solubilitatea gazelor în apă, să se stabilească formula brută moleculară a n-alcanului, precum şi presiunea iniţială din vas, al cărui volum este de 3,1 dm³ ($R = 8{,}31$ g/mol·K).

Soluţie :

Din ecuaţia de stare, rezultă :

$$p_1V = n_1RT \qquad \frac{p_1}{p_2} = \frac{n_1}{n_2} = K.$$
$$p_2V = n_2RT$$

Arderea n-alcanilor decurge conform ecuaţiei



deci numărul de moli de gaz înainte de reacţie a fost $\frac{3n+1}{2}$, iar după reacţie n

(la 27°C apa este lichidă).

Întrucît în vas se găseau la început 0,1 moli de n-alcan, oxigenul stoechiometric necesar arderii complete este de 1,55 moli.

Rezultă că $\frac{3n+1}{2n} = 1{,}55$ $(n = 10)$ pentru 1 mol de hidrocarbură vom avea 15,5 moli O_2.

În acest caz presiunea inițială va fi :

$$p_1 = \frac{n_1 RT}{V} = \frac{1{,}55 \cdot 8{,}31 \cdot 300}{3{,}1 \cdot 10^{-3}} = 1{,}246 \cdot 10^6 \frac{N}{m^2}.$$

9. 29 g de hidrocarbură saturată formează prin ardere 45 g apă.

a) Să se stabilească formula moleculară a hidrocarburei, structura și izomerii corespunzători ;

b) Să se calculeze volumul de oxigen necesar combustiei complete a celor 29 g de compus C_nH_{2n+2} la 27,3°C și presiune normală :

c) Să se determine densitatea în raport cu O_2 a amestecului gazos format din volume egale de H_2 și hidrocarbură ;

d) Să se determine densitatea în raport cu oxigenul a amestecului gazos format din mase egale de hidrogen și hidrocarbură.

Soluție :

a) În 45 g apă se găsesc $\frac{2}{18} \cdot 45 = 5$ g hidrogen provenite din 29 g de hidrocarbură saturată.

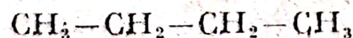
Se găsesc deci $29 - 5 = 24$ g carbon în 29 g hidrocarbură.

Formula generală a unei hidrocarburi saturate este C_nH_{2n+2}, iar raportul masei C și H este :

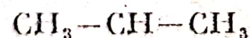
$$\frac{12n}{2n+2} = \frac{24}{5} \text{ de unde :}$$

$$60n = 48n + 48\ ;\ 12n = 48\ ;\ n = 4$$

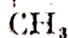
C_4H_{10}



$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$

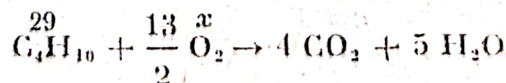


$CH_3-CH-CH_3$



$|$ CH_3

b) Ecuația de combustie a butanului este



$$\overset{29}{C_4H_{10}} + \overset{x}{\frac{13}{2}O_2} \rightarrow 4\,CO_2 + 5\,H_2O$$

V_{O_2} la 0°C și 76 cm

$$22{,}4 \times 6{,}5 \cdot \frac{29}{58} = 72{,}8 \text{ l.}$$

V_{O_2} la 27,3°C

$$V_t = V_0(1 + \alpha t) = 72{,}8\left(1 + \frac{27{,}3}{273}\right) = 80{,}08 \text{ l.}$$

c) Se consideră un amestec format din 22,4 l C_4H_{10} şi 22,4 l hidrogen. Masa amestecului este 58 + 2 = 60 g; masa celor 44,8 l de O_2 este 64 g; densitatea amestecului raportată la oxigen este:

$$d = \frac{60}{64} = 0,937.$$

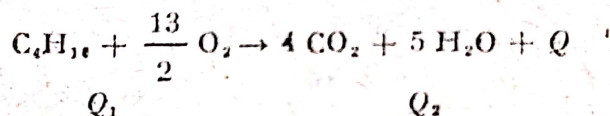
d) Se consideră amestecul format din 58 g C_5H_{10} şi 58 g hidrogen, amestec care ocupă volumul de (22,4 + 22,4 × 29) l; masa V_{O_2} este 32 × 30 = 960 g; densitatea amestecului faţă de oxigen este

$$d = \frac{58 + 58}{960} = 0,120.$$

10. Căldura degajată la combustia unui mol de hidrocarbură saturată C_nH_{2n+2} este dată de relaţia $Q = 53 + 158,7\ n$. Să se calculeze căldura de formare a butanului din elemente. Să dă căldura de formare a CO_2 = 94,3 kcal şi a apei lichide = 69 kcal.

Soluţie:

Ecuaţia de combustie a butanului este



$$\underset{Q_1}{C_4H_{10}} + \frac{13}{2} O_2 \rightarrow \underset{Q_2}{4\ CO_2 + 5\ H_2O} + Q$$

$$Q = Q_2 - Q_1$$

$$\text{dar } Q_1 = Q_2 - Q$$

$$Q_2 = 94,3 \times 4 + 69 \times 5 = 722,2 \text{ kcal}$$

$$Q = 53 + 158,7 \times 4 = 687,8 \text{ kcal}$$

$$\text{de unde } Q_1 = 722,2 - 687,8 = 34,4 \text{ kcal.}$$

11. 50 cm³ dintr-un gaz natural format din metan, propan şi azot este introdus într-un eudiometru cu 120 cm³ de O_2.

După ce amestecul de gaze a fost aprins cu o scînteie electrică, volumul rămas este de 69 cm³. Se introduce apoi într-o soluţie de KOH şi după ce se agită mai rămîn 14 cm³.

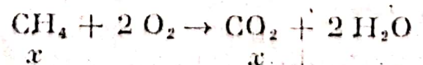
La sfîrşit pirogalatul de potasiu absoarbe 13 cm³ din gazul rămas.

Se cere:

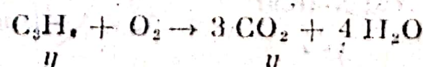
a) compoziţia procentuală a gazului natural;
b) puterea calorifică inferioară a CH_4;
c) puterea calorifică inferioară a C_3H_8;
d) puterea calorifică inferioară a gazului natural;
e) volumul de aer necesar arderii 1 cm³ de gaz natural în condiţii normale.

Soluţie:

Se introduc în eudiometru x cm³ CH_4, y cm³ de C_3H_8, cm³ de N_2 şi 120 cm³ O_2. Scînteia electrică declanşează următoarele reacţii:



$$\underset{x}{CH_4} + 2\ O_2 \rightarrow \underset{x}{CO_2} + 2\ H_2O$$



$$\underset{y}{C_3H_8} + O_2 \rightarrow \underset{y}{3\ CO_2} + 4\ H_2O$$

Soluția de KOH absoarbe

$$69 - 14 = 55 \text{ cm}^3 \text{ de } CO_2$$

$$\text{sau } x + 3y = 55.$$

Pirogalatul de potasiu absoarbe 13 cm³ de O_2.

$$V_{N_2} \text{ este :}$$

$$Z = 14 - 13 = 1 \text{ cm}^3$$

sau

$$x + y = 50 - 1 = 49$$

$$x + 3y = 55 \qquad\qquad x + 3y = 55$$

$$x + y = 49 \mid -1 \qquad\qquad \frac{-x - y = -49}{2y = 6}$$

$$y = 3$$

$$x + 3 = 49$$

$$x = 46$$

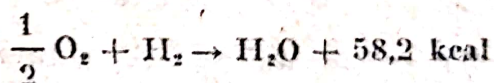
$$z = 1$$

Compoziția procentuală este :

50 cm³ gaz natural . . . . 46 cm³ CH_4
100 x

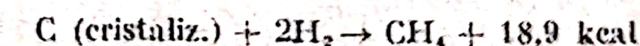
$x = 92\%$ CH_4 C (cristaliz.) + $O_2 \rightarrow CO_2$ + 94,3 kcal

6% C_3H_8

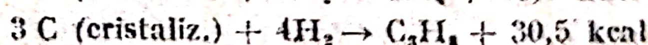


$$\frac{1}{2} O_2 + H_2 \rightarrow H_2O + 58{,}2 \text{ kcal}$$

2% N_2

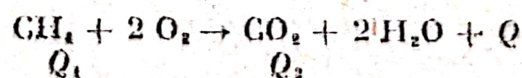


C (cristaliz.) + $2H_2 \rightarrow CH_4$ + 18,9 kcal



3 C (cristaliz.) + $4H_2 \rightarrow C_3H_8$ + 30,5 kcal

Ecuația de combustie a CH_4



$$\underset{Q_1}{CH_4} + 2\,O_2 \rightarrow \underset{Q_2}{CO_2 + 2\,H_2O} + Q$$

$$Q = Q_2 - Q_1$$

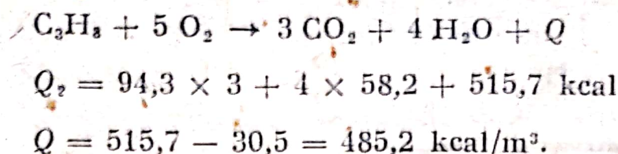
$$Q_2 = 94{,}3 + 58{,}2 \times 2 = 210{,}7 \text{ kcal}$$

$$Q = 210{,}7 - 18{,}9 = 191{,}8 \text{ kcal.}$$

Puterea calorifică inferioară este :

$$P_{ci} = \frac{191{,}8 \cdot 1000}{22{,}4} = 8\,562{,}5 \text{ kcal/m}^3.$$

Ecuația combustiei propanului este :



$$C_3H_8 + 5\,O_2 \rightarrow 3\,CO_2 + 4\,H_2O + Q$$

$$Q_2 = 94{,}3 \times 3 + 4 \times 58{,}2 + 515{,}7 \text{ kcal}$$

$$Q = 515{,}7 - 30{,}5 = 485{,}2 \text{ kcal/m}^3.$$

Puterea calorifică inferioară a propanului este :

$$P_{ci} = \frac{485{,}2 \cdot 1000}{22{,}4} = 21\,660{,}7 \text{ kcal/m}^3$$

Puterea calorifică a gazului natural :

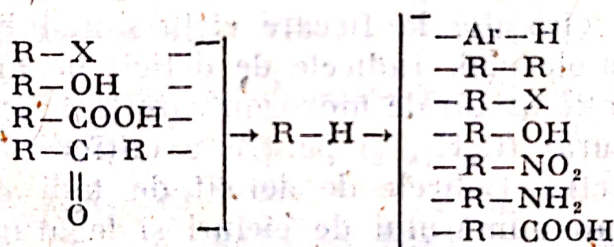
$$\frac{191{,}8 \times 920}{22{,}4} + \frac{485{,}2 \times 60}{22{,}4} = 9\,177{,}1 \text{ kcal/m}^3.$$

Volumul O_2 necesar combustiei celor 920 l de CH_4 și 60 l de C_3H_8

$$920 \times 2 + 60 \times 5 = 2\,140 \text{ l sau } 2{,}14 \text{ m}^3$$

$$V_{aer} = 2{,}14 \times 5 = 10{,}7 \text{ m}^3 \text{ aer}$$

12. Să se completeze schema :



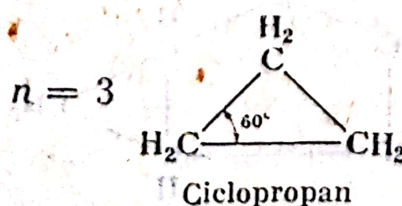
2.2. CICLOALCANI, CICLOPARAFINE SAU NAFTENE

Definiție. Sînt hidrocarburi ciclice saturate care conțin atomii de carbon legați prin legături σ.

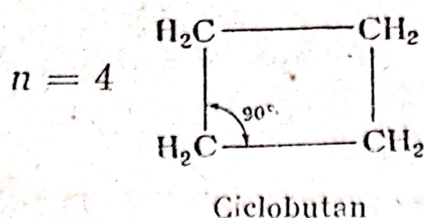
Forma generală C_nH_{2n}.

$n = 3, 4, 5, 6, \ldots \ldots \ldots$

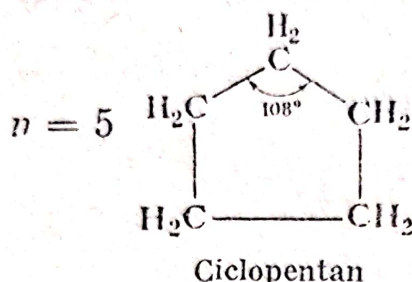
$n = 3$



Ciclopropan



Ciclobutan



Ciclopentan

Nomenclatura. Numele lor se formează adăugînd prefixul ciclo la numele alcanilor care conțin același număr de atomi de carbon.

Formula moleculară a unui compus furnizează informații importante cu privire la diversele structuri posibile. Indicele de deficit de hidrogen al unei substanțe cu structură necunoscută se obține comparînd conținutul de hidrogen al compusului cu cel al alcanilor conținînd același număr de atomi de carbon. Numărul de atomi de hidrogen dintr-o moleculă scade cu cîte doi la fiecare ciclu sau dublă legătură introdusă în structura moleculei. Indicele de deficit de hidrogen reprezintă numărul de perechi de atomi de hidrogen care trebuie eliminați din formula alcanului saturat (C_nH_{2n+2}) pentru a obține formula moleculară a compusului respectiv. Indicele de deficit de hidrogen este așadar un număr egal cu suma numărului de cicluri și legături multiple (tripla legătură are un indice de deficit de hidrogen 2) din moleculă.

Astfel: compusul C_6H_{10} (indice = 2) reprezintă una din următoarele posibilități:

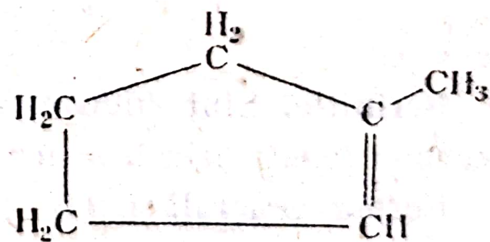
Compusul = C_6H_{10} 2 duble legături $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$

Alcanul saturat C_6H_{14}

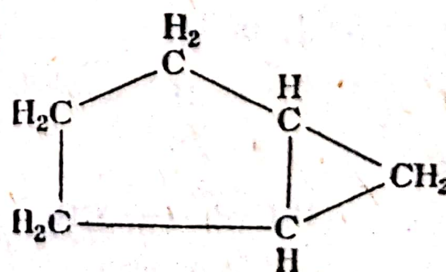
$H = 14 - 10 = 4$

Indice $= \frac{4}{2} = 2$

1 ciclu și 1 dublă legătură



2 cicluri saturate



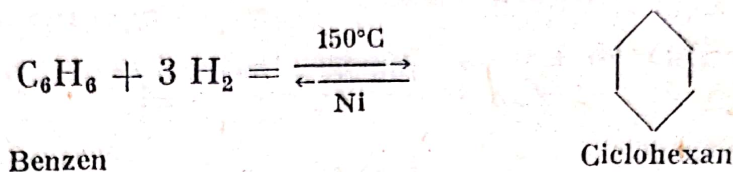
— alchină

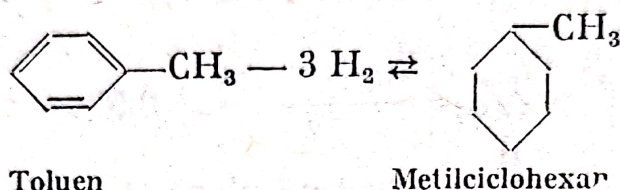
1 triplă legătură $CH_3—C \equiv C—CH_2—CH_2—CH_3$

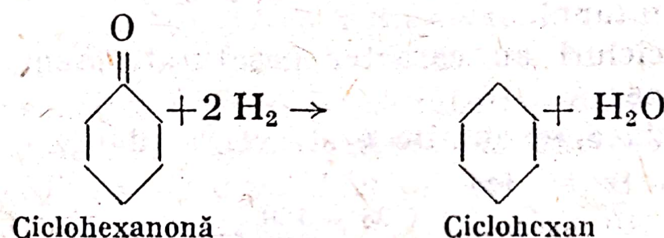
Starea naturală. În mod obișnuit se găsesc în țiței.

Metode de obținere:

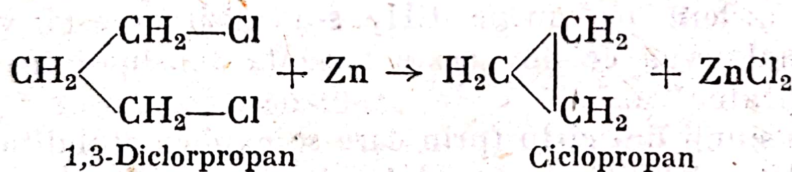
1) Reducerea hidrocarburilor aromatice și cetonelor ciclice







2) Derivații dihalogenați ai alcanilor reacționează intramolecular cu Na sau Zn trecînd în cicloalcani.



Proprietăți fizice. Ciclopropanul și ciclobutanul sînt gaze, termenii mijlocii sînt lichizi, cei superiori solizi. Temperatura de fierbere și topire cresc cu numărul atomilor de carbon și sînt mai ridicate decît cele ale alcanilor cu același număr de atomi de carbon. Densitatea lor este mai mare față de alcanii corespunzători, dar este mai mică decît densitatea apei.

Proprietăți chimice. Se știe că proprietățile unei substanțe sînt determinate de structură.

Configurația atomului de carbon în compușii saturați este tetraedrică cu un unghi între legături de 109°28′.

La unii cicloalcani atomii de carbon au valențele deviate de la valoarea normală a unghiului de 109°28′. Această deviere duce la apariția în moleculă a unei tensiuni, numită tensiune de ciclu (Bayer).

Cu cît devierea este mai mare cu atît sistemul va fi mai bogat în energie, mai nestabil. Devierea se calculează scăzînd din unghiul 109°28′ unghiul poligonului regulat și împărțind diferența la doi deoarece se calculează abaterea pentru o singură legătură și nu abaterea unghiului format de cele două legături.

$$\Delta_{\triangle} = \frac{109^\circ 28' - 60}{2} = 24^\circ$$

$$\Delta_{\square} = \frac{109^\circ 28' - 90}{2} = 9^\circ$$

$$\Delta_{\pentagon} = \frac{109^\circ 28' - 108}{2} = 0{,}5^\circ$$

Din primele trei cicluri cu structură plană stabilitatea cea mai mare o prezintă ciclopentanul.

Primele două cicluri au caracter nesaturat, asemănător alchenelor fiind bogate în energie.

La ciclohexan dacă se admite o structură plană,

$$\Delta_{\hexagon} = \frac{109^\circ 28' - 120}{2} = -5^\circ$$

ar trebui să fie tot atît de nestabil ca ciclopropanul, însă măsurînd căldurile de ardere pe grupe CH_2 s-a găsit aceeași valoare ca la hexanul normal, ceea ce dovedește absența tensiunii în ciclohexan și explică stabilitatea sa.

Absența tensiunii din ciclu (prin care se explică stabilitatea) nu poate fi explicată decît admițînd că ciclul saturat format din șase atomi de carbon nu este plan, ci este deformat în spațiu, astfel ca atomii de carbon să-și păstreze valorile unghiurilor de 109°28′.

De aceea sînt posibili doi izomeri conformaționali fără tensiune (fig. 2.1).

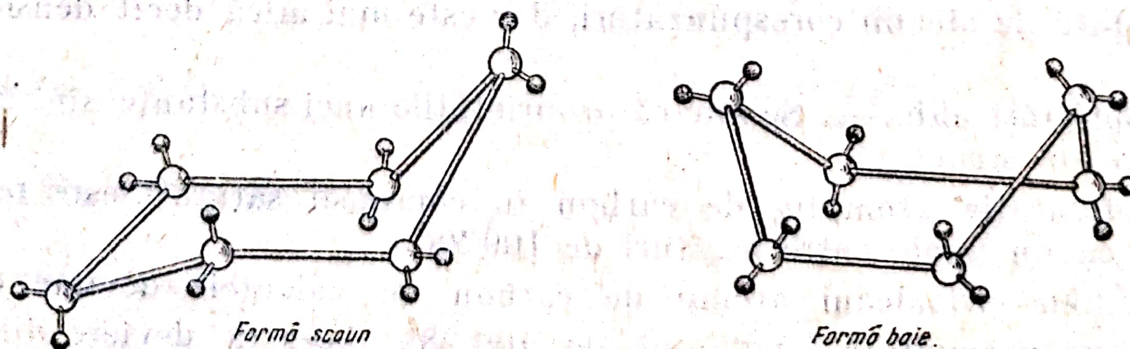


Fig. 2.1. Ciclohexan

În ciclohexan, valenţele atomilor de carbon care sînt satisfăcute cu atomi de hidrogen au orientări spaţiale diferite putîndu-se distinge două feluri de legături:

— şase legături C—H numite axiale (*a*) sînt dispuse perpendicular deasupra şi dedesubtul ciclului în două grupuri de cîte trei fiind paralele între ele. Celelalte şase legături C—H numite ecuatoriale (*e*), sînt orientate paralel cu planul care trece prin atomii de carbon ai ciclului (fig. 2.2).

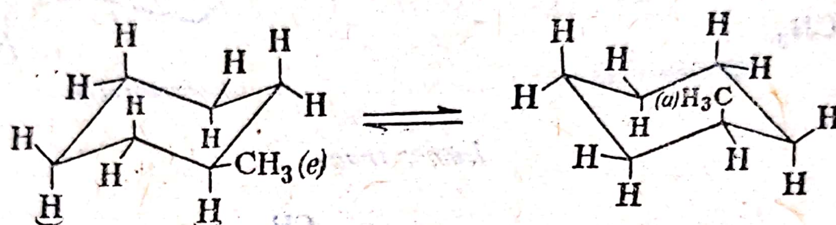
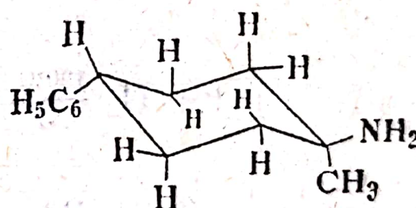


Fig. 2.2. Metilciclohexan

Un ciclohexan substituit poate avea substituentul său într-o poziţie ecuatorială sau axială, aşa cum se vede la metilciclohexan. Conformerii axiali şi ecuatoriali au energii diferite, cel ecuatorial fiind cel mai stabil, deoarece există o împiedicare strictă între un substituent axial şi ceilalţi doi substituenţi axiali învecinaţi, chiar dacă ei sînt atomi de hidrogen (fig. 2.3).

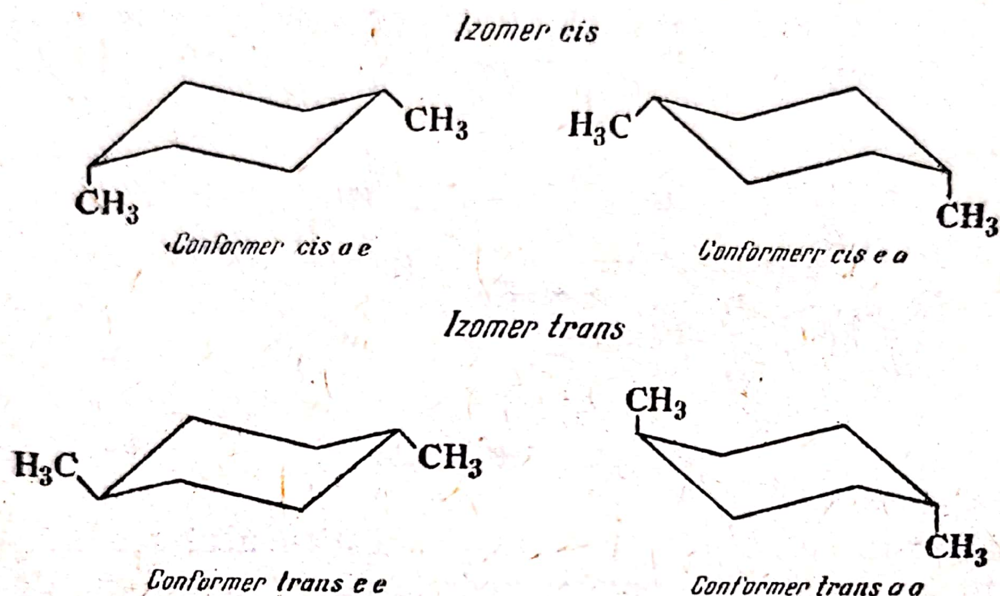
Fig. 2.3. Ciclohexan trisubstituit.



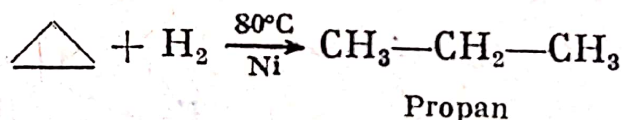
Substituenţii fenil şi amino sînt ecuatoriali, iar metilul este axial. În plus, conformerii substituiţi axiali şi ecuatoriali sînt interconvertibili, deoarece deformarea unui ciclohexan scaun poate să-l transforme în forma baie şi aceasta, la rîndul său, să fie transformată într-o altă formă scaun, în care cele şase poziţii axiale, să devină ecuatoriale şi invers. Astfel, prin această transformare conformaţională, toate poziţiile substituenţilor sînt inversate, ca în cazul grupării metil din metil ciclohexan.

Dacă sînt prezenţi doi sau mai mulţi substituenţi, formele care vor avea grupele cele mai voluminoase, sau cel mai mare număr de grupe în poziţia ecuatorială, vor fi cele mai stabile (cu energia cea mai joasă).

Grupele care se găsesc în pozițiile 1, 2 sau 1, 4 una față de alta, pot fi ecuatoriale numai în izomerul *trans*, izomerul *cis* poate avea numai o grupă ecuatorială, iar cealaltă axială. Grupele așezate în pozițiile 1, 3, una față de alta, pot fi ambele ecuatoriale numai în izomerul *cis*.

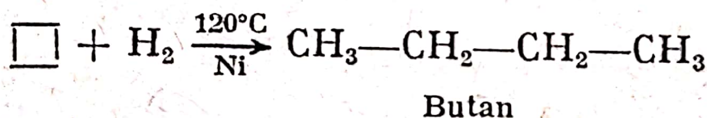


1. Reacții de adiție. Ciclurile mici cu trei și patru atomi de carbon sînt reactive, dînd ușor reacții de adiție, prin deschidere de ciclu.



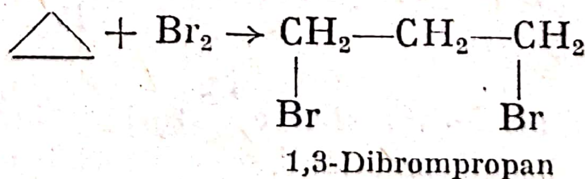
$$\triangle + H_2 \xrightarrow[Ni]{80°C} CH_3-CH_2-CH_3$$

Propan



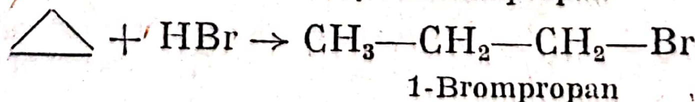
$$\square + H_2 \xrightarrow[Ni]{120°C} CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$$

Butan



$$\triangle + Br_2 \rightarrow \underset{Br}{CH_2}-CH_2-\underset{Br}{CH_2}$$

1,3-Dibrompropan

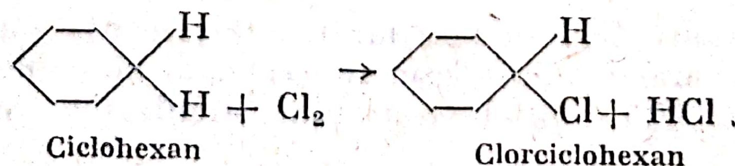


$$\triangle + HBr \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-Br$$

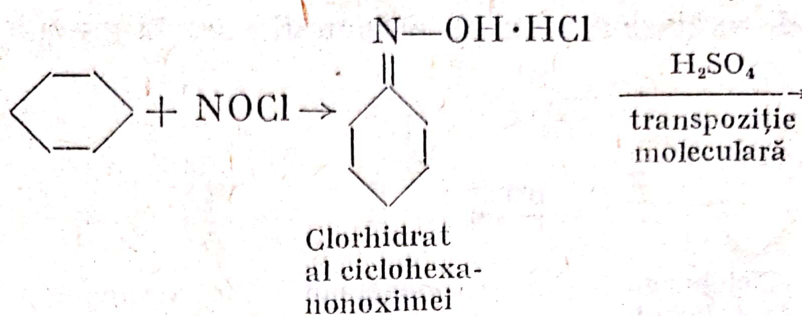
1-Brompropan

Aceste reacții decurg mai greu la ciclobutan.

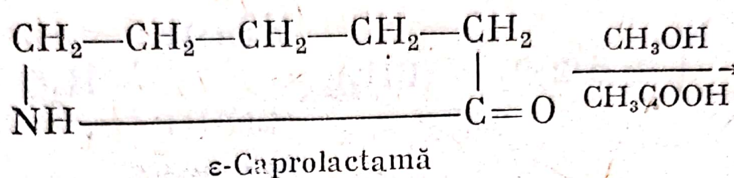
2. Reacții de substituție asemănătoare alcanilor vor da ciclurile cu cinci și șase atomi de carbon



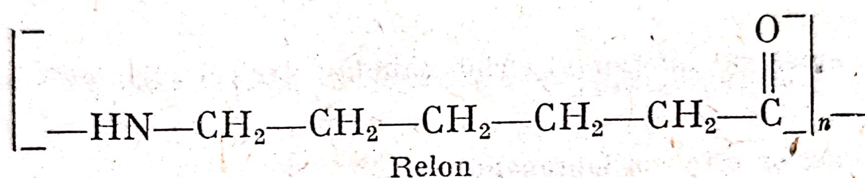
Ciclohexan → Clorciclohexan



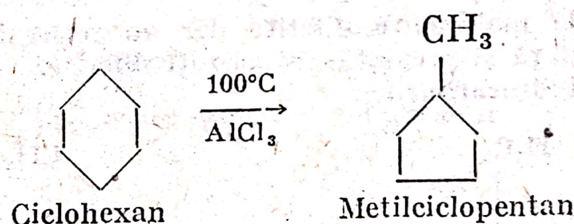
Clorhidrat al ciclohexanonoximei



ε-Caprolactamă

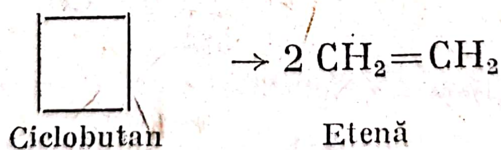

Relon

3. Reacţii de izomerizare

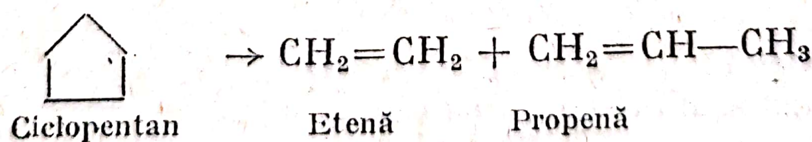


Ciclohexan Metilciclopentan

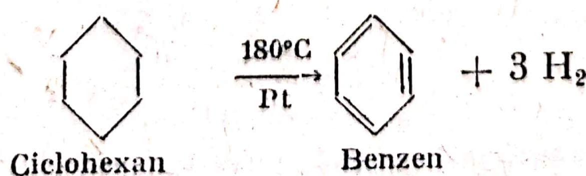
4. Reacţii de descompunere termică



Ciclobutan Etenă

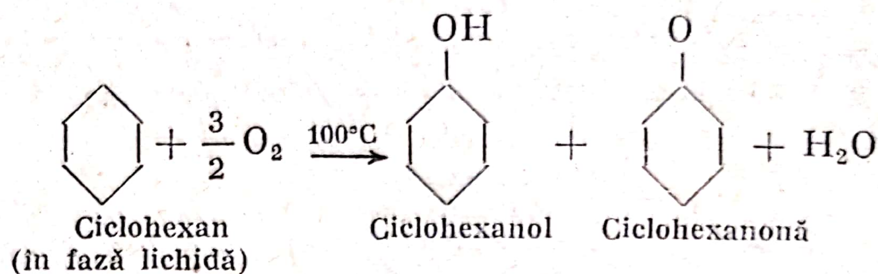


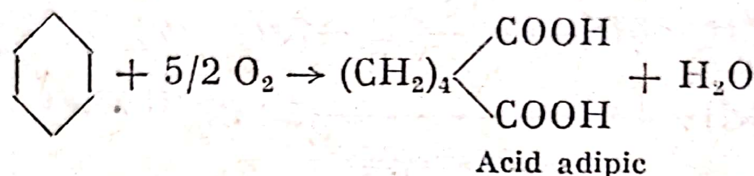
Ciclopentan Etenă Propenă



Ciclohexan Benzen

5. **Reacţia de oxidare are loc cu oxigen din aer la temperatură ridicată**





Acid adipic

Probleme

1. Care este omologul inferior al ciclobutanului, dar cel superior ?

Soluţie :

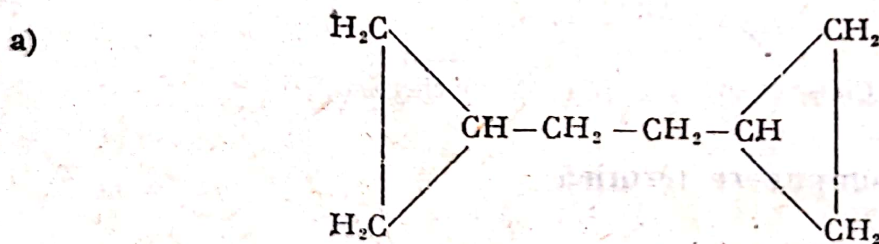
Omologul inferior este : ciclopropanul
Cel superior va fi : ciclopentanul

2. Ce deosebire există între omologi şi izomeri ?

Soluţie :

Omologii au formule moleculare diferite dar au aceleaşi proprietăţi. Izomerii au aceeaşi formulă moleculară şi prezintă proprietăţi diferite.

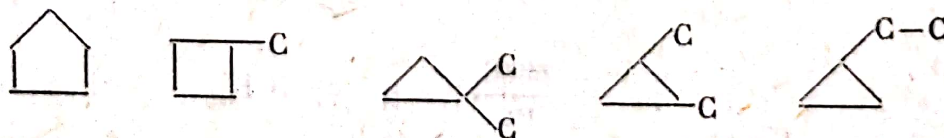
3. Să se numească hidrocarburile :



Soluţie :

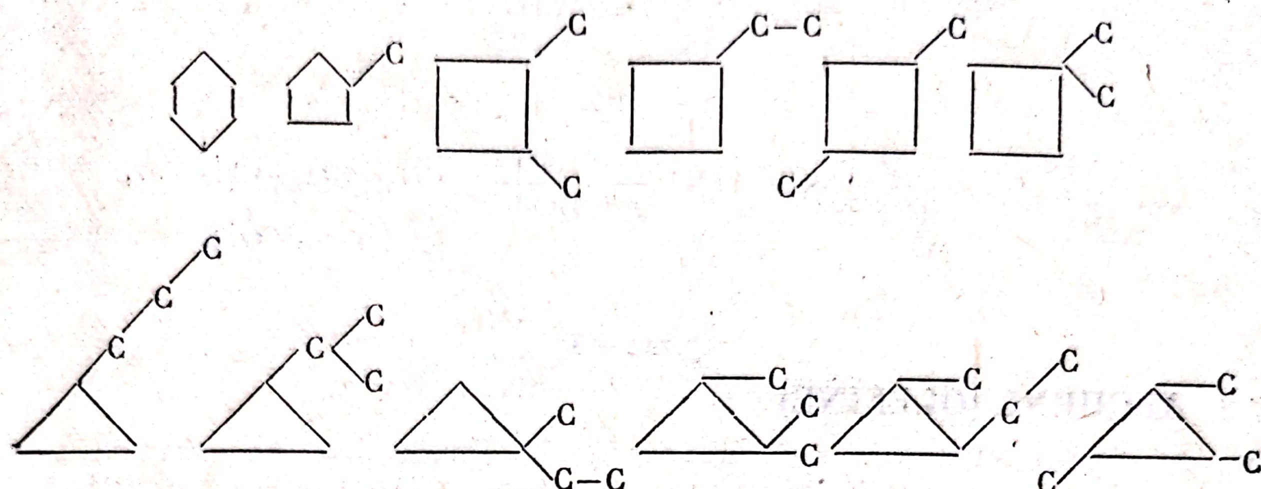
a) diciclopropiletan
b) izopropilciclohexan.

4. Izomerii de catenă ai ciclopentanului sînt :



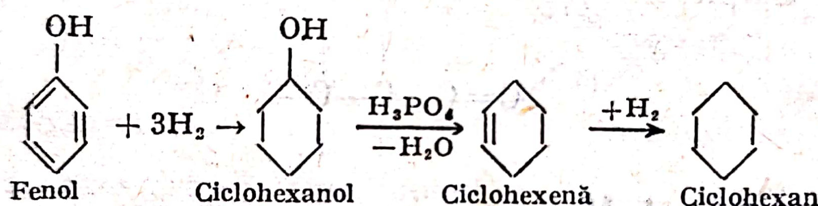
Să se scrie formulele izomerilor de catenă ai ciclohexanului.

Soluţie :



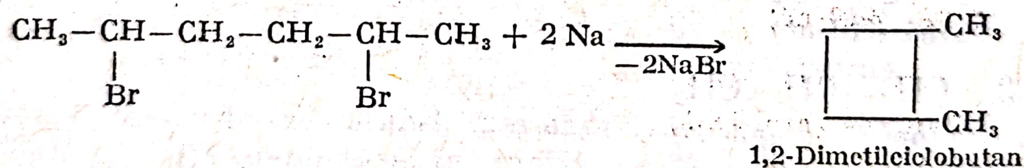
5. Să se scrie ecuaţiile reacţiilor de obţinere a ciclohexanului pornind de la fenol.

Soluţie :



6. Să se scrie schema reacţiei ce are loc între sodiu metalic si 2,5-dibromhexan.

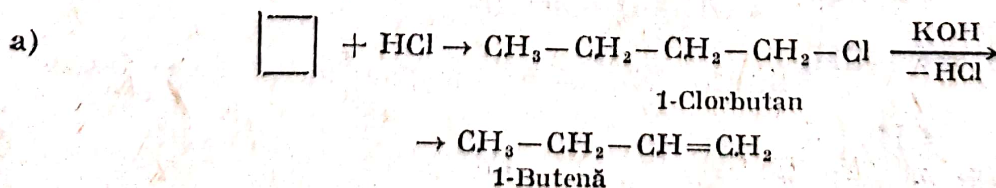
Soluţie :



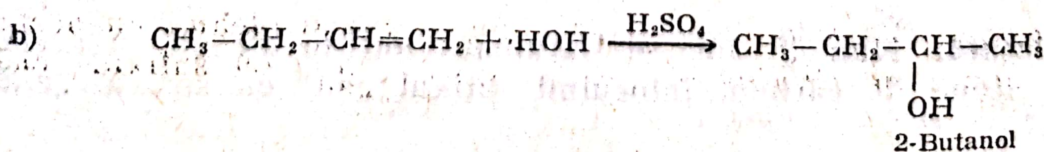
7. Să se indice cum se poate trece, prin una sau mai multe etape:
a) de la ciclobutan la 1-butenă;
b) de la ciclobutan la 2-butanol.

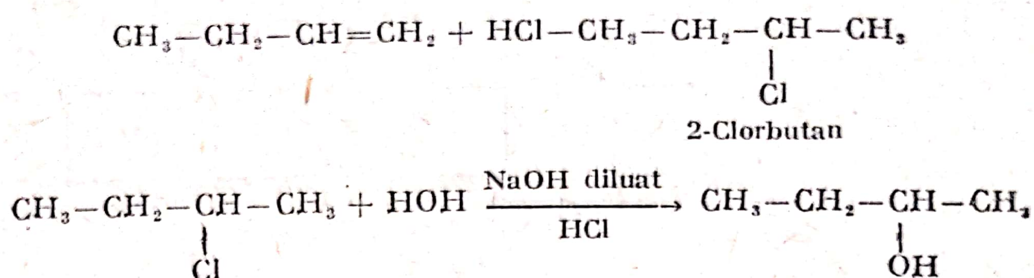
Soluţie :

a)



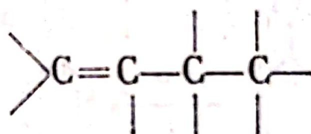
b)





2.3. ALCHENE (OLEFINE)

Definiție. Alchenele sînt hidrocarburi aciclice nesaturate care conțin o dublă legătură între doi atomi de carbon, restul atomilor fiind legați prin legături simple



Formula generală: C_nH_{2n}

$n = 2, 3, 4 \ldots$

$n = 2$ $CH_2{=}CH_2$
Etenă (etilenă)

$n = 3$ $CH_2{=}CH{-}CH_3$
Propenă (propilenă)

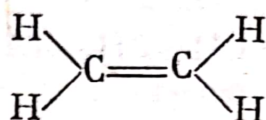
$n = 4$ $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$
1-Butenă

$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$
2-Butenă

$CH_2{=}C(CH_3){-}CH_3$
Izobutenă (2 metil propenă)

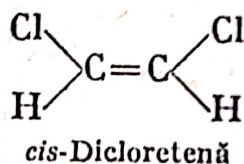
Nomenclatură. Numele lor se formează de la alcanii cu același număr de atomi de carbon, înlocuind sufixul „an" cu sufixul „enă" sau „ilenă".

Structură. Izomerie. Atomul de carbon implicat în dubla legătură este hibridizat sp^2, avînd configurația trigonală cu unghiul dintre legături de 120°. Distanța între atomii de carbon dublu legați $>C=C<$ este 1,34 Å. Dubla legătură $>C=C<$ nu mai permite rotirea liberă a atomilor de carbon ; de aceea, cei patru atomi de hidrogen în molecula etenei ocupă poziții fixe aflîndu-se în același plan cu cei doi atomi de carbon

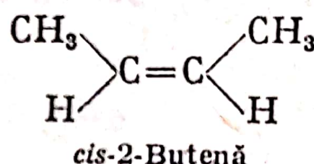


Înlocuindu-se doi atomi de hidrogen din molecula etenei cu alți substituenți rezultă doi izomeri geometrici: *cis* și *trans*.

La izomerul *cis* grupele funcționale se află de aceeași parte a duble legături

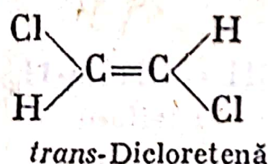


cis-Dicloretenă

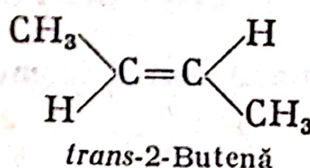


cis-2-Butenă

La izomerul *trans* grupele funcționale se află de o parte și de alta a dublei legături

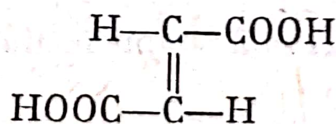


trans-Dicloretenă

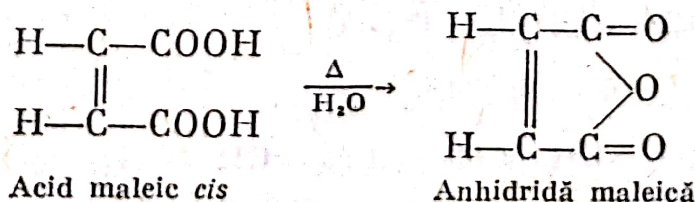


trans-2-Butenă

Izomerul *trans* este mai stabil, mai sărac în energie, deoarece grupele funcționale se află depărtate în spațiu și se influențează mai puțin. Exemplu :



Acidul fumaric prin încălzire nu dă anhidridă

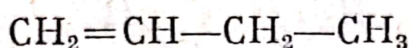


Acid maleic *cis* Anhidridă maleică

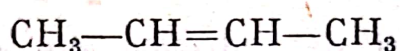
Izomerii geometrici *cis-trans* sînt izomeri spaţiali pentru că grupele funcţionale ocupă poziţii diferite în spaţiu.

După locul ocupat de dubla legătură în moleculă apar izomeri de poziţie. Izomerii de poziţie sînt substanţe cu aceeaşi formulă moleculară, dar diferă prin locul grupelor funcţionale.

De la butenă apar doi izomeri de poziţie cu proprietăţi chimice diferite:



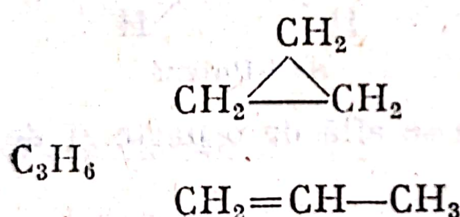
1-Butenă



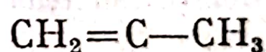
2-Butenă

Alchenele sînt izomeri de funcţiune cu naftenele, substanţe cu aceeaşi formulă moleculară, dar cu structuri diferite.

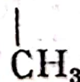
Exemplu:



De la butenă apar şi izomeri de catenă:



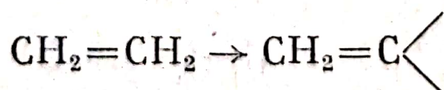
1-Butenă



Izobutenă

Radicalii de hidrocarburi mai simpli întîlniţi la alchene sînt:

Radical vinil



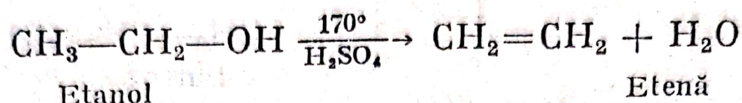
Radical viniliden

Propenă Radical alil

Metode de preparare :

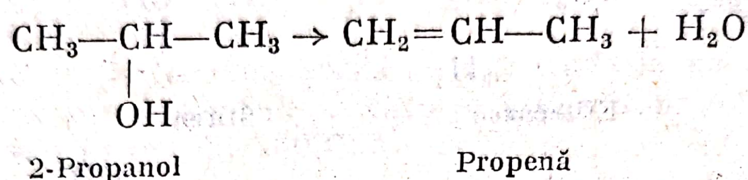
1) deshidratarea alcoolilor

Prin încălzirea alcoolilor cu H_2SO_4, H_3PO_4 sau $KHSO_4$



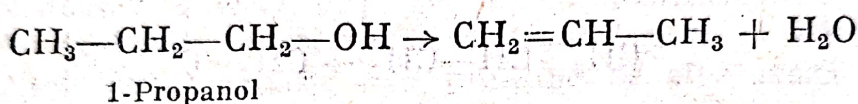
$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[H_2SO_4]{170^\circ} CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

Etanol — Etenă



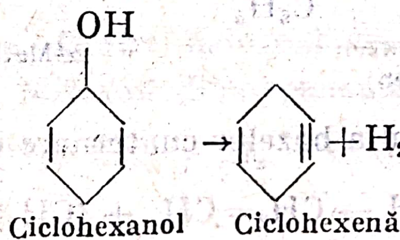
$$CH_3-CH(OH)-CH_3 \rightarrow CH_2{=}CH-CH_3 + H_2O$$

2-Propanol — Propenă



$$CH_3-CH_2-CH_2-OH \rightarrow CH_2{=}CH-CH_3 + H_2O$$

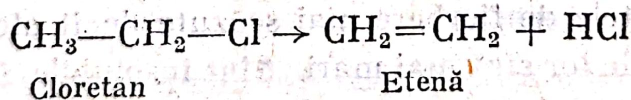
1-Propanol



Ciclohexanol → Ciclohexenă $+ H_2O$

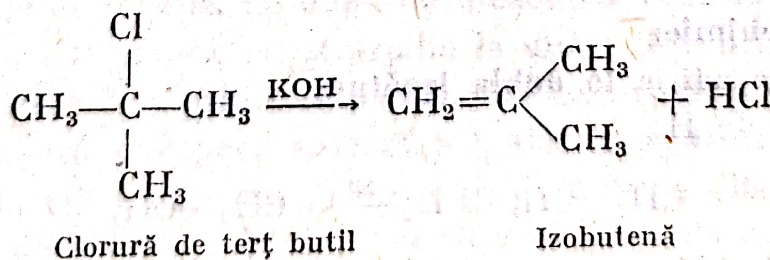
Cel mai uşor se deshidratează alcoolii terţiari, cel mai greu alcoolii primari.

2) Din derivaţi halogenaţi trataţi cu KOH în soluţie alcoolică



$$CH_3-CH_2-Cl \rightarrow CH_2{=}CH_2 + HCl$$

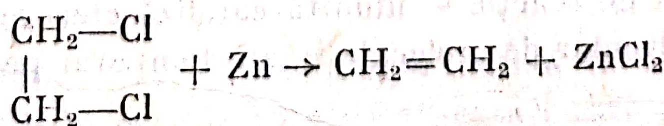
Cloretan — Etenă



$$CH_3-C(Cl)(CH_3)-CH_3 \xrightarrow{KOH} CH_2{=}C(CH_3)_2 + HCl$$

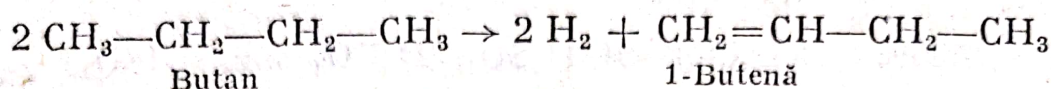
Clorură de terţ butil — Izobutenă

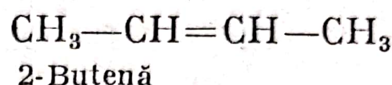
3) Din derivaţi dihalogenaţi trataţi cu Na sau cu Zn

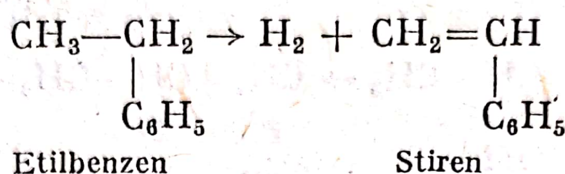


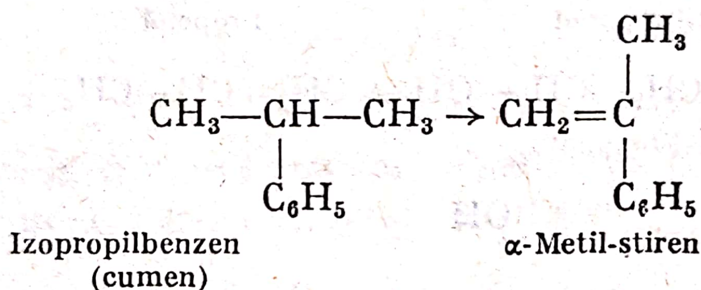
$$CH_2Cl-CH_2Cl + Zn \rightarrow CH_2{=}CH_2 + ZnCl_2$$

4) Dehidrogenarea catalitică a alcanilor folosind catalizator de Cr_2O_3/Al_2O_3 la 500°C—600°C :

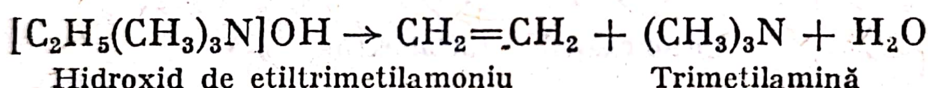








5) Degradarea Hofmann a bazelor cuaternare de amoniu



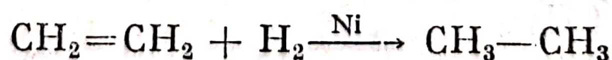
Proprietăți fizice. În condiții normale etena, propena, butena sînt gaze, termenii următori pînă la C_{15} inclusiv sînt lichizi, iar termenii superiori solizi.

Alchenele au punctele de fierbere mai scăzute decît alcanii corespunzători, însă densitățile lor sînt mai mari. Sînt insolubile în apă, solubile în solvenți organici nepolari.

Proprietăți chimice

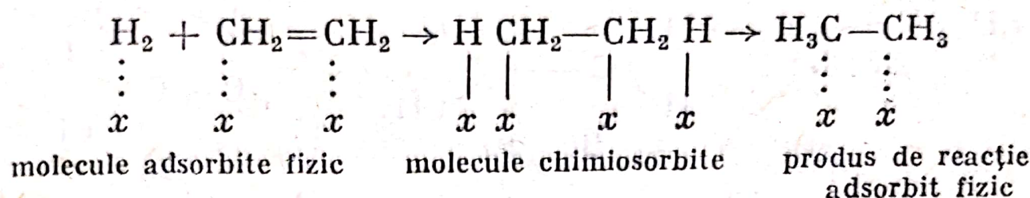
1. **Reacții de adiție la dubla legătură**

a) adiție de H_2



În reacția de hidrogenare buni catalizatori sînt Ni, Pd, Pt în stare fin divizată. Deoarece catalizatorul are stare de agregare diferită de reactanți, o astfel de reacție — numită cataliză eterogenă — se petrece în stratul unimolecular de molecule fixate temporar pe suprafața catalizatorului.

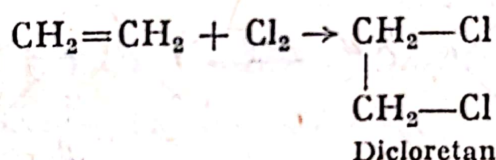
Există dovezi experimentale că moleculele care reacţionează sînt atrase de centrii activi ai catalizatorului nu numai prin forţe fizice (adsorbţie), ci şi prin legături asemănătoare covalenţelor (chimiosorbţie) :

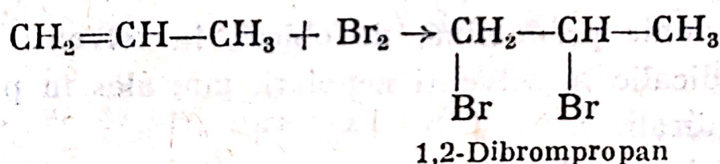


Alchenele gazoase se hidrogenează amestecîndu-le cu hidrogenul şi trecînd amestecul printr-un tub în care se află catalizatorul la temperatura camerei sau în jur de 100°C.

Alchenele lichide se agită, împreună cu catalizatorul, într-o atmosferă de hidrogen. Ridicarea presiunii hidrogenului pînă la 100 at măreşte viteza reacţiei. Hidrogenările sub presiune se efectuează în vase de oţel rezistente (autoclave).

b) Adiţia de halogeni. Dintre halogeni cel mai uşor se adiţionează Cl_2, iar cel mai greu I_2 formînd dihalogenoalcani :

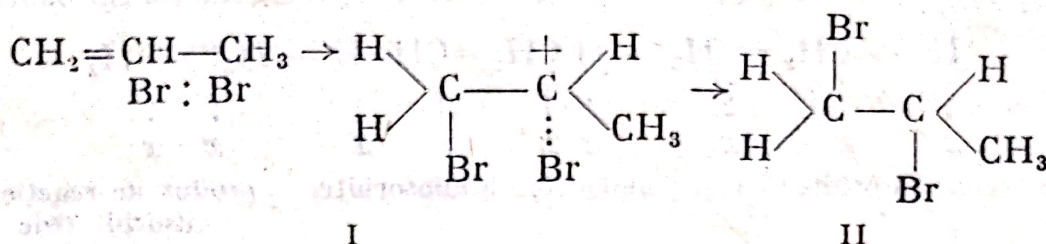




Adiţia halogenilor la dubla legătură C=C a unei alchene se produce, după condiţiile de reacţie, fie după un mecanism radicalic, fie după un mecanism ionic. Bromurarea electrofilă la dubla legătură C=C se produce în două etape. În prima etapă (I), sub influenţa unui mediu polarizant se produce o rupere heterolitică atît a legăturii π din dubla legătură C=C, cît şi legătura dintre atomii de brom din molecula bromului. Ionul de brom cu sarcină pozitivă se leagă de unul din atomii de carbon ai dublei legături şi se formează un produs intermediar nestabil, anume un cation cu sarcina pozitivă la celălalt atom de carbon, adică un carbocation.

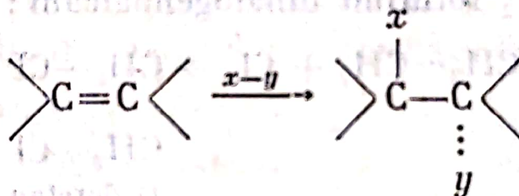
În a doua etapă (II), de acest carbocation care fiind deficitar în electroni, (este foarte reactiv faţă de reactanţi care pot da o pereche

de electroni) se leagă ionul negativ de brom și rezultă un derivat dibromurat :



S-a sugerat ideea formării, în locul intermediarului menționat, a unui intermediar ciclic în care bromul este legat de ambii atomi de carbon ai dublei legături CH_2—CH—CH_3. S-a constatat că adiția halogenilor

la dubla legătură se face după un mecanism *trans*



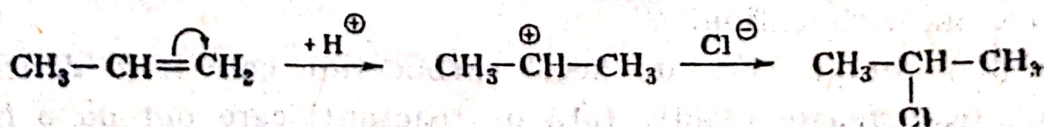
Mecanismul ionic predomină, de obicei, în solvenți polari, pe cînd mecanismul ridicalic în solvenți nepolari, mai ales în prezența luminii sau a unor radicali.

Reacția se folosește la recunoașterea calitativă a alchenelor și la dozarea lor cantitativă (folosind soluții de brom de concentrație cunoscută).

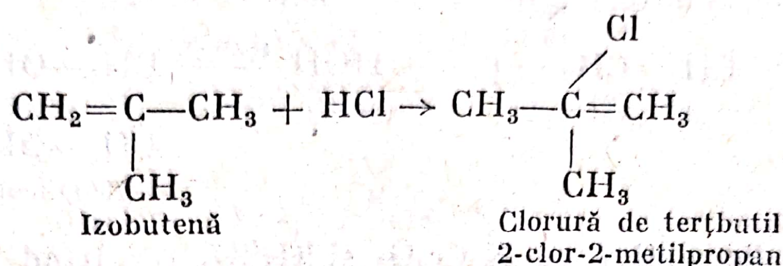
c) Adiția acizilor

— Hidracizii : HCl, HBr, HI se adiționează la alchene asimetrice după regula lui Markovnikov. Atomul de halogen se leagă de atomul de carbon cel mai sărac în hidrogen al dublei legături, iar hidrogenul acidului la atomul de carbon mai bogat în hidrogen.

Această regulă empirică se explică, în teoria electronică, prin efectul inductiv, respingător de electroni (+I), al grupelor alchil :

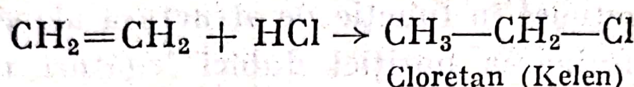


Protonul se adiţionează în sensul prevăzut de regula lui Markovnikov, pentru că astfel se obţin ioni de carbeniu secundari, respectiv terţiari, mai stabili decît ionii primari care s-ar forma dacă adiţia ar avea loc în sens invers:



$$CH_2{=}C(CH_3){-}CH_3 + HCl \rightarrow CH_3{-}CCl(CH_3){-}CH_3$$

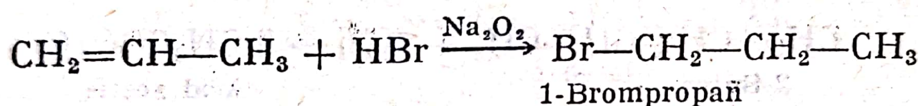
Izobutenă — Clorură de terţbutil, 2-clor-2-metilpropan



$$CH_2{=}CH_2 + HCl \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}Cl$$

Cloretan (Kelen)

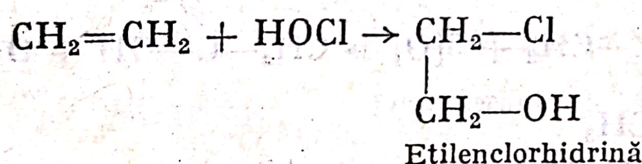
În prezenţa de peroxizi acidul bromhidric se adiţionează invers regulii Markovnikov şi mecanismul va fi radicalic



$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + HBr \xrightarrow{Na_2O_2} Br{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

1-Brompropan

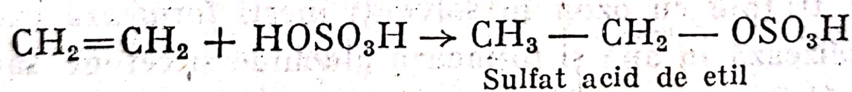
Prin adiţie de acid hipocloros formează clorhidrine



$$CH_2{=}CH_2 + HOCl \rightarrow CH_2Cl{-}CH_2{-}OH$$

Etilenclorhidrină

— Prin adiţie de H_2SO_4 formează esteri (sulfaţi acizi de alchil)



$$CH_2{=}CH_2 + HOSO_3H \rightarrow CH_3 - CH_2 - OSO_3H$$

Sulfat acid de etil

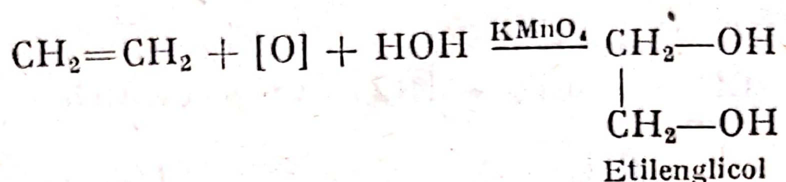
Omologii etenei sînt mai reactivi decît ea, reactivitatea lor crescînd în ordinea următoare:

	$CH_2{=}CH_2$	$CH_3{-}CH{=}CH_2$	$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$	$(CH_3)_2C{=}CH_2$
H_2SO_4%	90—98	75—90	75—85	50—65
Temperatura	60—80°C	15—30°C	15—30°C	10—30°C

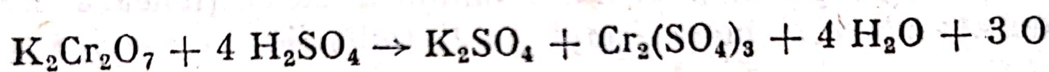
După cum se vede, acidul poate fi cu atît mai diluat şi temperatura mai joasă, cu cît alchena este mai substituită cu grupe alchil la atomii de carbon ai dublei legături. Etena cere acidul cel mai concentrat şi temperatura cea mai înaltă.

Aceste deosebiri de reactivitate se utilizează la separarea alchenelor, în analiza gazelor.

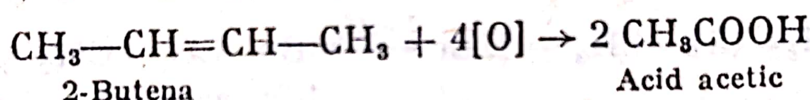
2. **Reacţia de oxidare.** Oxidarea slabă cu reactiv Bayer (permanganat de potasiu în mediu bazic) duce la dioli



Oxidare distructivă cu $K_2Cr_2O_7$ şi H_2SO_4 rezultînd 2 acizi, un acid şi o cetonă sau 2 cetone, în funcţie de structura alchenei. Reacţia serveşte pentru determinarea poziţiei dublei legături în molecula unei alchene:

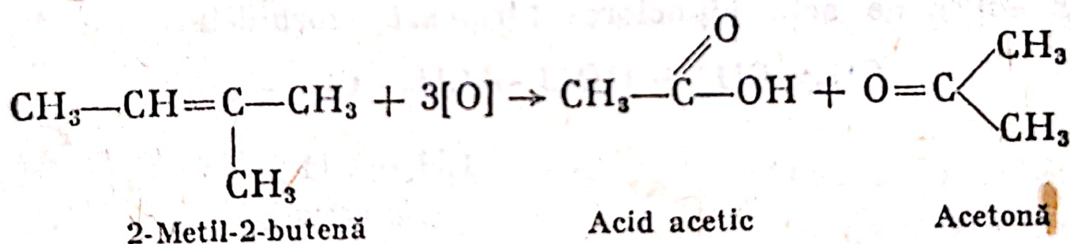


$$K_2Cr_2O_7 + 4\ H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4\ H_2O + 3\ O$$

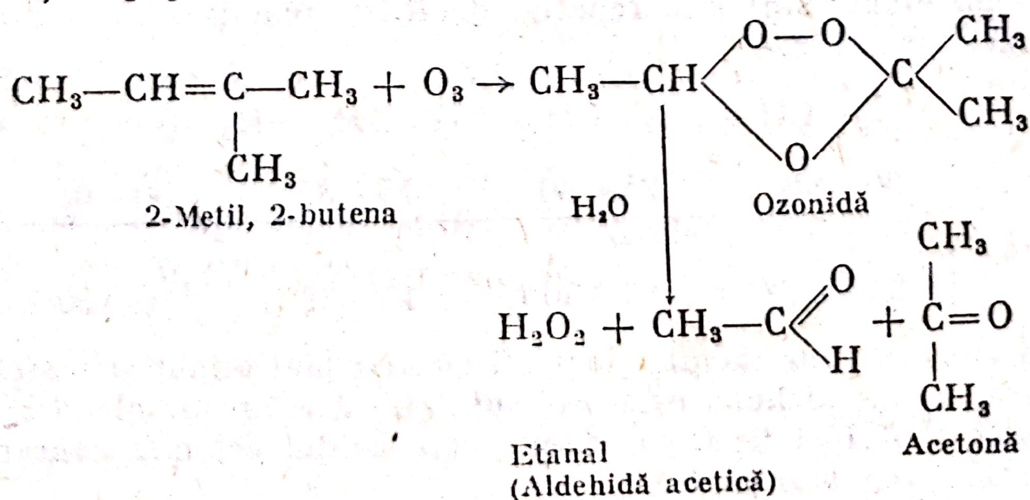


$$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + 4[O] \rightarrow 2\ CH_3COOH$$

2-Butena — Acid acetic

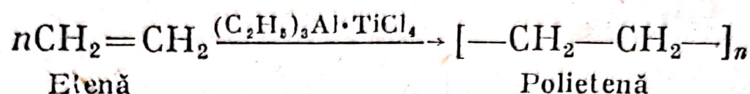


Alchenele tratate cu ozon în solvenţi inerţi formează ozonide. Ozonidele hidrolizează în apă şi formează aldehide şi cetone sau unul din produse şi H_2O_2:



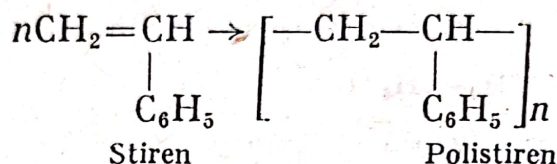
Pe această cale se pun în evidență numărul de duble legături și poziția acestora în molecula alchenelor.

3. **Reacția de polimerizare.** Moleculele alchenelor sau altor substanțe nesaturate au proprietatea de a se uni între ele prin intermediul dublei legături, formînd polimeri. Reacția se numește polimerizare, iar alchena folosită ca materie primă se numește monomer.



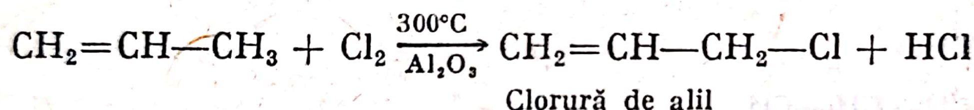
$$nCH_2=CH_2 \xrightarrow{(C_2H_5)_3Al \cdot TiCl_4} [-CH_2-CH_2-]_n$$

Etenă — Polietenă



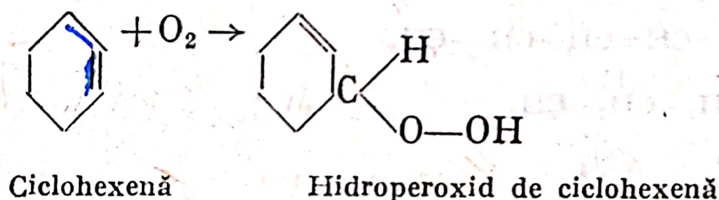
Stiren — Polistiren

4. **Reacția de substituție.** Are loc la carbonul vecin dublei legături, în poziție alilică



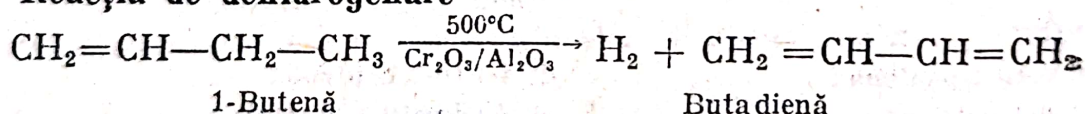
$$CH_2=CH-CH_3 + Cl_2 \xrightarrow[Al_2O_3]{300°C} CH_2=CH-CH_2-Cl + HCl$$

Clorură de alil



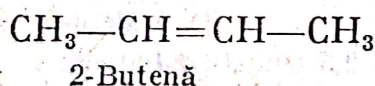
Ciclohexenă — Hidroperoxid de ciclohexenă

6. **Reacția de dehidrogenare**



$$CH_2=CH-CH_2-CH_3 \xrightarrow[Cr_2O_3/Al_2O_3]{500°C} H_2 + CH_2=CH-CH=CH_2$$

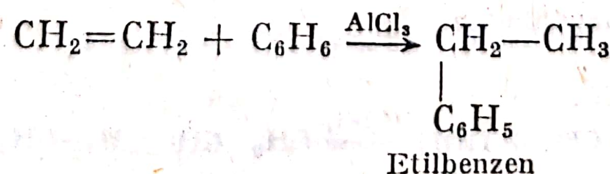
1-Butenă — Butadienă



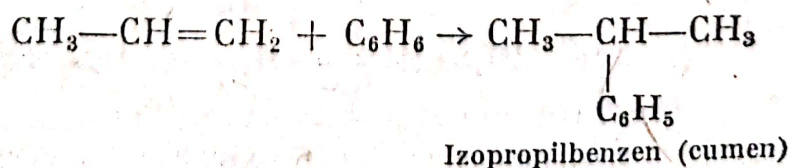
$$CH_3-CH=CH-CH_3$$

2-Butenă

7. **Reacția de alchilare Friedel-Crafts**



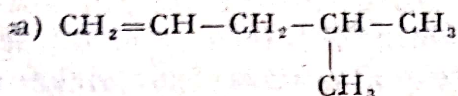
Etilbenzen



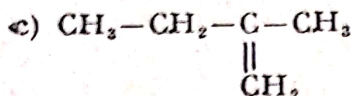
Izopropilbenzen (cumen)

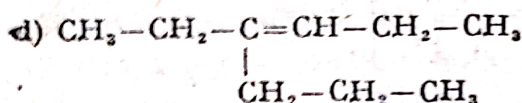
Probleme și exerciții

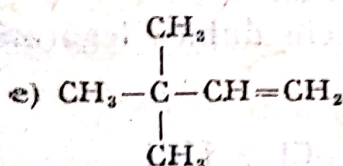
1. Să se numească hidrocarburile

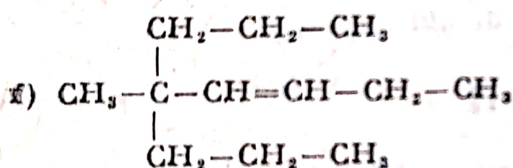
a) 

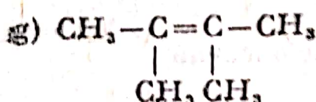
b)

c) 

d) 

e) 

f) 

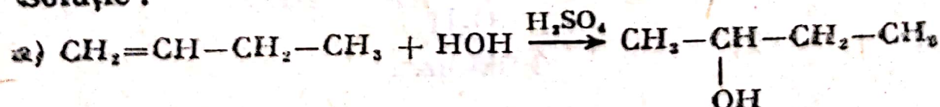
g) 

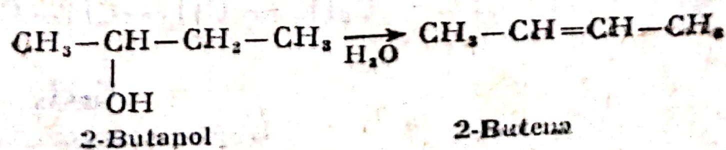
Soluție :

a) 4-Metil-1-pentena ;
b) Ciclohexiletenă ;
c) 2-Metil-1-butena ;
d) 4-Etil-3-heptenă ;
e) 3-Dimetil-1-butena ;
f) 5-Metil-5-propil-3-octenă ;
g) 2,3-Dimetil-2-butenă.

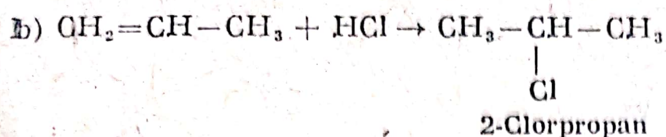
2. Să se arate cum se poate trece de la :
a) 1-Butenă la 2-Butenă ;
b) Propenă la 2,3-Dimetilbutan.

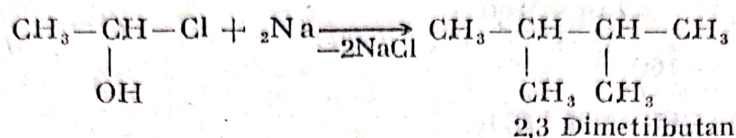
Soluție :

a) 



b) $CH_2{=}CH{-}CH_3 + HCl \rightarrow CH_3{-}CH(Cl){-}CH_3$


2-Clorpropan

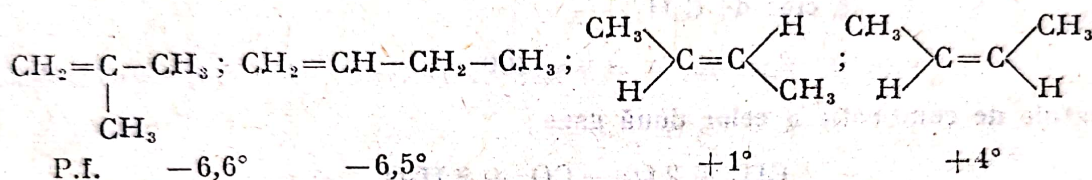

$CH_3{-}CH(OH){-}Cl + {}_2Na \xrightarrow{-2NaCl} CH_3{-}CH(CH_3){-}CH(CH_3){-}CH_3$

2,3 Dimetilbutan

3. Să se așeze următoarele alchene în ordinea crescătoare a punctului de fierbere: 1-Butena ; *cis*-2-Butena ; Izobutena ; *trans*-2-Butena.

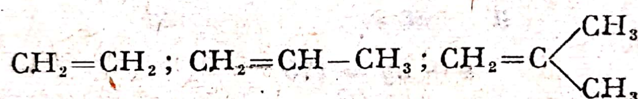
Soluție :

Punctul de fierbere cel mai scăzut îl prezintă izomerul ramificat la fel ca la alcani:


$CH_2{=}C(CH_3){-}CH_3$; $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$; $(CH_3)(H)C{=}C(H)(CH_3)$; $(CH_3)(H)C{=}C(CH_3)(H)$

P.f. −6,6° −6,5° +1° +4°

4. Care din alchenele următoare se dizolvă cel mai ușor în H_2SO_4 diluat și ce importanță practică prezintă acest lucru ?

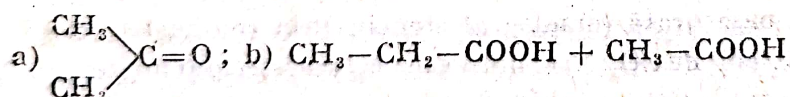

$CH_2{=}CH_2$; $CH_2{=}CH{-}CH_3$; $CH_2{=}C(CH_3)_2$

Soluție :

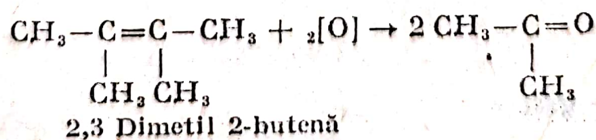
Izobutena se dizolvă în H_2SO_4 diluat.

Reacția se folosește la separarea alchenelor, în analiza gazelor.

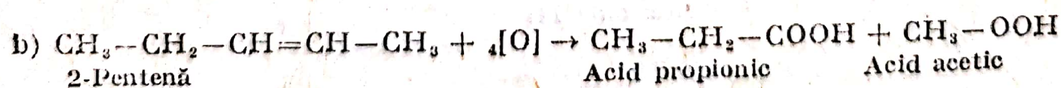
5. Ce structură are alchena care prin oxidare formează :


a) $(CH_3)_2C{=}O$; b) $CH_3{-}CH_2{-}COOH + CH_3{-}COOH$

Soluție :


$CH_3{-}C(CH_3){=}C(CH_3){-}CH_3 + {}_2[O] \rightarrow 2\ CH_3{-}C(CH_3){=}O$

2,3 Dimetil 2-butenă

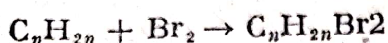

b) $CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_3 + {}_4[O] \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}COOH + CH_3{-}OOH$

2-Pentenă; Acid propionic; Acid acetic

6. Prin reacția unui litru de alchenă gazoasă cu exces de apă de brom s-au obținut 9,02 g produs de adiție. Să se calculeze masa moleculară și formula alchenei.

Soluţie:

1 l 9,02 g



$$C_nH_{2n} + Br_2 \rightarrow C_nH_{2n}Br2$$

22,4 l $14n + 160$

$$22{,}4 \cdot 9{,}02 = 14n + 160$$

$n = 3$; $M = 42$; $CH_2{=}CH{-}CH_3$

Propena

7. Un amestec de metan şi etilenă ocupă un volum de 100 cm^3. Combustia completă a celor două gaze dă 175 cm^3 de CO_2. Care este compoziţia amestecului în volume?

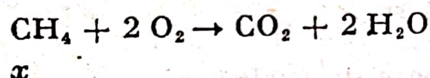
Soluţie:

Amestecul conţine: x cm^3 de CH_4

y cm^3 de C_2H_4

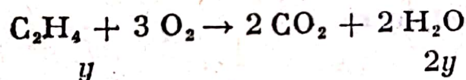
$$x + y = 100$$

Ecuaţiile de combustie a celor două gaze:



$$CH_4 + 2\,O_2 \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O$$

x



$$C_2H_4 + 3\,O_2 \rightarrow 2\,CO_2 + 2\,H_2O$$

y $2y$

$$x + 2y = 175$$

$$x + y = 100/-1$$

$$x + 2y = 175$$

$$y = 75 \quad x = 25$$

Amestecul conţine 75 cm^3 de CH_4 şi 25 cm^3 de C_2H_4.

8. Un amestec gazos este format din hidrogen şi două hidrocarburi, una saturată (omolog al metanului) şi alta nesaturată (omolog al etenei). Prin combustia completă a 100 cm^3 de amestec rezultă 210 cm^3 de CO_2. Prin hidrogenarea amestecului în prezenţa Ni se obţine un constituent unic care ocupă volumul de 70 cm^3.

Se cere: formula moleculară a celor două hidrocarburi şi compoziţia procentuală a amestecului.

Soluţie:

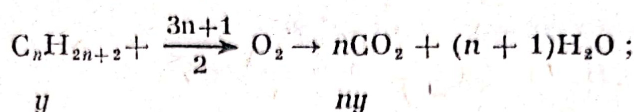
În 100 g amestec se găsesc

x cm^3 H_2

y cm^3 C_nH_{2n+2}

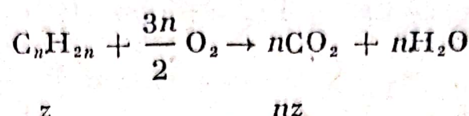
z cm^3 C_nH_{2n}

$$x + y + z = 100$$



$$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2} O_2 \rightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O\,;$$

$$y \qquad\qquad ny$$

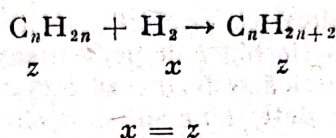


$$C_nH_{2n} + \frac{3n}{2} O_2 \rightarrow nCO_2 + nH_2O$$

$$z \qquad\qquad nz$$

$$ny + nz = 210$$

Prin hidrogenarea hidrocarburii etilenice rezultă :



$$C_nH_{2n} + H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2}$$

$$z \qquad x \qquad z$$

$$x = z$$

Constituentul unic este C_nH_{2n+2} și ocupă un volum de 70 cm^3.

$$y + z = 70 \qquad\qquad x + y + z = 100$$

$$n(y + z) = 210 \qquad\qquad x + 70 = 100$$

$$70n = 210 \qquad\qquad x = 30$$

$$n = \frac{210}{70} = 3 \qquad\qquad z = 30$$

$$30 + y + 30 = 100$$

$$y = 40$$

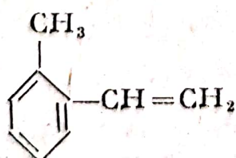
Deci hidrocarburile sînt C_3H_8 și C_3H_6 ; iar compozițiile procentuale sînt 30 %, 40 %, 30 %.

9. Compusul *A*, C_9H_{10}, decolorează ușor apa de brom formînd compusul *B*, $C_9H_{10}Br_2$. Prin tratarea lui *A* cu permanganat diluat la rece, culoarea roșie a permanganatului dispare.

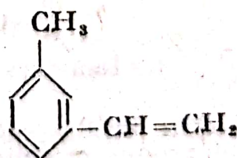
Oxidarea lui *A* duce la CO_2 și compusul C_1' $C_8H_6O_4$, care se dizolvă într-o soluție diluată de bicarbonat de sodiu (compusul dă o anhidridă ciclică prin încălzire). Să se determine substanțele din textul problemei.

Soluție :

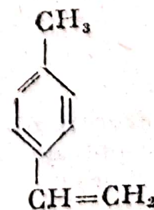
Compusul conține o dublă legătură reactivă :



o Metilstiren

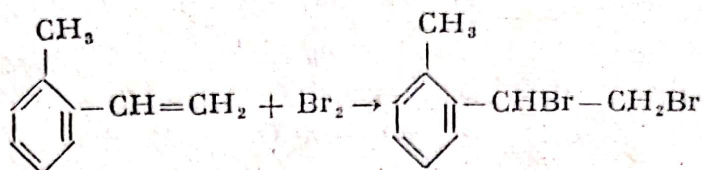


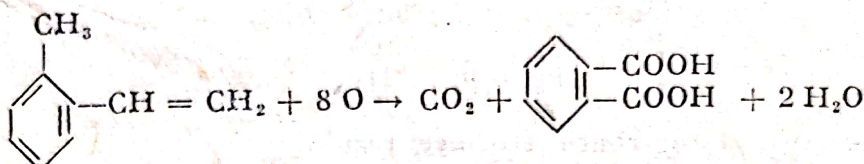
m-Metilstiren



p-Metilstiren

În cazul de față ne interesează izomerul *orto*





10. Compusul *A*, C_5H_{10}, decolorează bromul.

Cînd se tratează *A* cu o soluție fierbinte de permanganat, se formează doi acizi *B* și *C*. Cînd *B* se încălzește cu sodă caustică se formează metan. Cînd *C* se încălzește cu sodă caustică se formează etan. Să se determine substanțele notate prin litere.

Soluție :

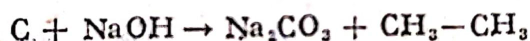
Se știe că una din metodele de obținere ale alcanilor este :

$$R-COONa + NaOH \rightarrow R-H + Na_2CO_3$$

În acest caz :

$$B + NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + CH_4$$

Înseamnă că acidul *B* este : CH_3-COOH



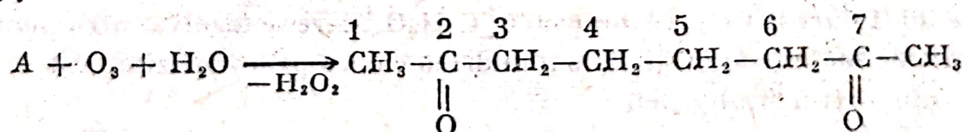
$$C + NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + CH_3-CH_3$$

Acidul *C* va fi : CH_3-CH_2-COOH și alchena va fi 2-pentena

$$CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3.$$

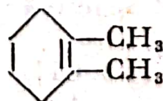
11. O olefină formează la ozonoliză 2,7-octadionă și apă oxigenată. Care ar putea fi structura olefinei ?

Soluție :



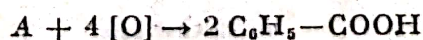
$$A + O_3 + H_2O \xrightarrow[-H_2O_2]{} \overset{1}{C}H_3-\overset{2}{C}(=O)-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H_2-\overset{5}{C}H_2-\overset{6}{C}H_2-\overset{7}{C}(=O)-CH_3$$

Olefina are structură ciclică și dubla legătură se formează între C_2 și C_7 :



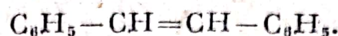
1,2-Dimetilciclohexena

12. O hidrocarbură *A*, $C_{14}H_{12}$ decolorează apa de brom în CCl_4. După oxidare cu dicromat de potasiu, singurul produs organic izolat este acidul benzoic. Ce structură are hidrocarbura ?



$$A + 4\,[O] \rightarrow 2\,C_6H_5-COOH$$

Hidrocarbura este difeniletena cu structura:



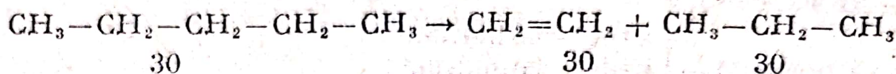
$$C_6H_5-CH=CH-C_6H_5.$$

13. La cracarea integrală a pentanului se obține un amestec care conține C_2H_4, C_3H_6, C_4H_8 și alte gaze, amestec în care C_2H_4 se află în proporție de 30%, în procente de volum (nu are loc dehidrogenarea).

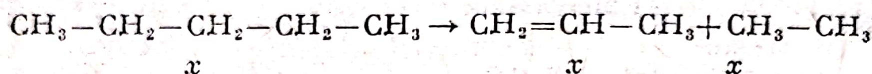
Să se determine procentul de pentan în volume care va forma etena.

Soluție:

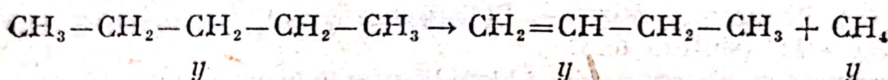
Se vor scrie ecuațiile reacțiilor de cracare



$$\underset{30}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3} \rightarrow \underset{30}{CH_2=CH_2} + \underset{30}{CH_3-CH_2-CH_3}$$



$$\underset{x}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3} \rightarrow \underset{x}{CH_2=CH-CH_3} + \underset{x}{CH_3-CH_3}$$



$$\underset{y}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3} \rightarrow \underset{y}{CH_2=CH-CH_2-CH_3} + \underset{y}{CH_4}$$

100 moli amestec conține: 30 moli etenă și 70 moli amestec alte gaze:

$$2x + 2y = 100 - 60 \qquad 2(x + y) = 40$$

$$x + y = 20 \text{ moli}$$

Total moli de pentan: 20 moli + 30 moli = 50 moli

50 moli pentan . . . . 30 moli pentan $\rightarrow C_2H_4$

100 . . . . a

$$a = \frac{3\,000}{50} = 60\%.$$

14. Un amestec de două alchene A și B cu masa molară de 42 și respectiv 56, care conține 40% în procente de volum hidrocarbura A, se arde cu O_2 obținîndu-se 40 g CO_2. Se cere:

a) Să se determine volumele de hidrocarburi luate în lucru.

b) În ce caz la oxidare energică ($K_2Cr_2O_7$ și H_2SO_4) a hidrocarburii B se consumă o cantitate mai mică de soluție oxidantă.

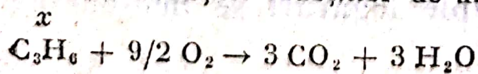
Soluție:

a) Se determină formulele celor două alchene: $C_nH_{2n} = M$

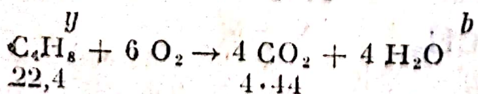
$$14n = 42, \text{ unde } n = 3; \; A = C_3H_6$$

$$14n = 56 \qquad n = 4; \; B = C_4H_8$$

Se scriu ecuațiile reacțiilor de ardere:



$$\underset{22,4}{\overset{x}{C_3H_6}} + 9/2\, O_2 \rightarrow \underset{3 \cdot 44}{3\, CO_2} + 3\, H_2O$$



$$\underset{22,4}{\overset{y}{C_4H_8}} + 6\, O_2 \rightarrow \underset{4 \cdot 44}{\overset{b}{4\, CO_2}} + 4\, H_2O$$

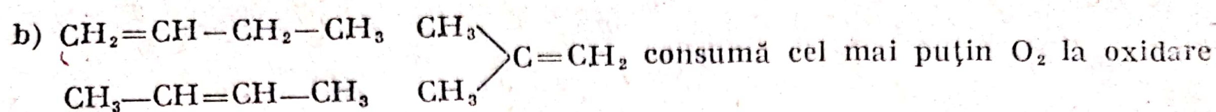
$$\frac{3 \cdot 44x}{22,4} + \frac{4 \cdot 44y}{22,4} = 40$$

$x + y$ x

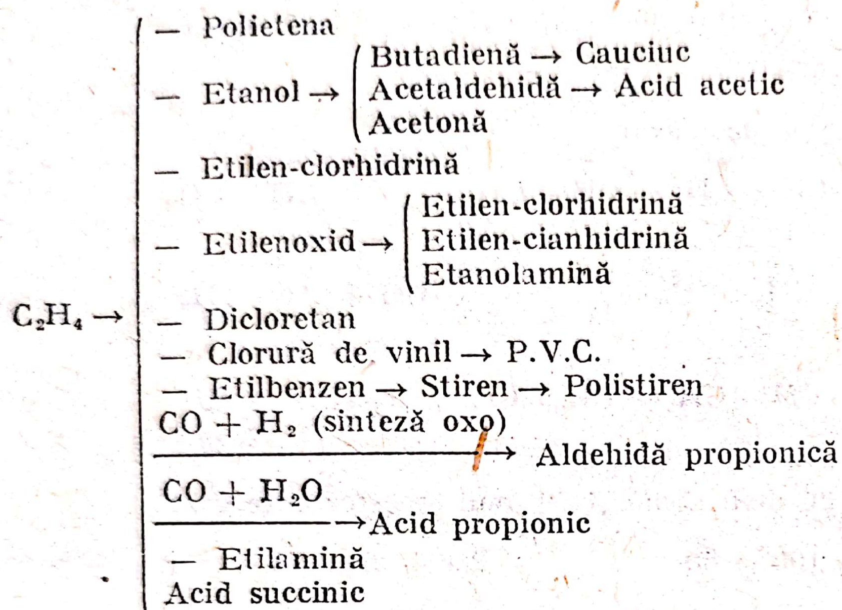
100 40

$x = 2,26$ l

$y = 3,39$ l



15. Să se scrie ecuaţiile reacţiilor chimice pentru obţinerea produşilor indicaţi în schemă şi să se precizeze ce tip de reacţie este fiecare.



Notă: În rezolvarea schemei se pot utiliza şi noţiunile de la diene, alchine, polimerizare.

2.4. DIENE

Definiţie. Dienele sînt hidrocarburi care conţin în moleculă două duble legături.

Formula generală C_nH_{2n-2}

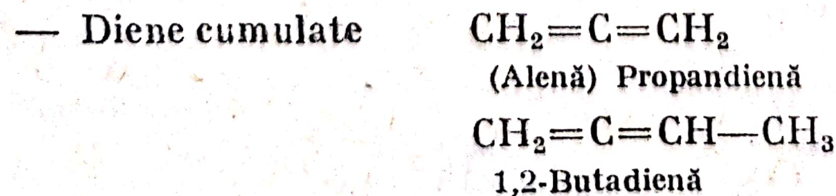
$n = 3, 4, 5, \ldots$

Numele hidrocarburii se formează în aceste cazuri adăugînd terminaţia dienă la numele alcanului corespunzător.

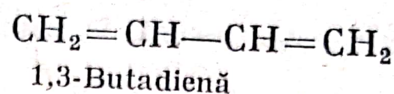
Exemplu: butandienă, hexandienă sau prescurtat butadienă sau hexadienă.

După poziţia relativă a celor două duble legături se deosebesc:

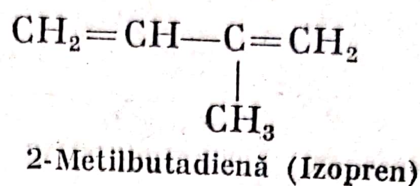
— Diene cumulate



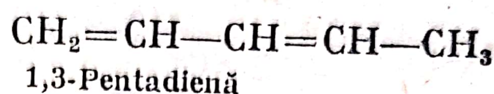
— Diene conjugate



1,3-Butadienă

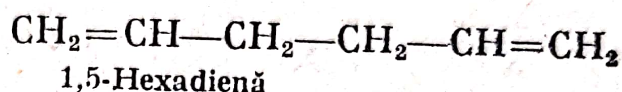


2-Metilbutadienă (Izopren)



1,3-Pentadienă

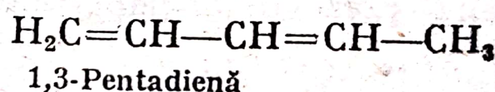
— Diene disjuncte (izolate)



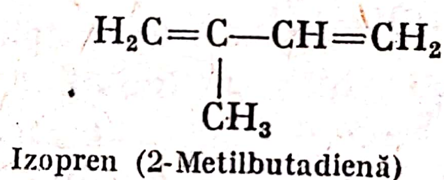
1,5-Hexadienă

Tipuri de izomeri întîlniţi la diene:

a) de catenă apar de la pentadienă:

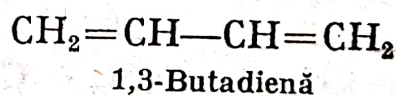


1,3-Pentadienă

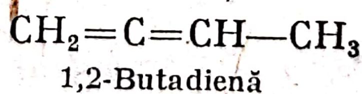


Izopren (2-Metilbutadienă)

b) de poziţie apar de la butadienă



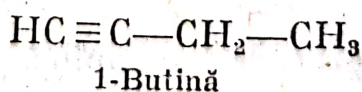
1,3-Butadienă



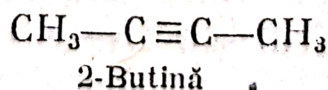
1,2-Butadienă

c) de funcţiune cu alchinele

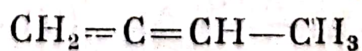
Ex.: la C_4H_6

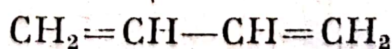


1-Butină

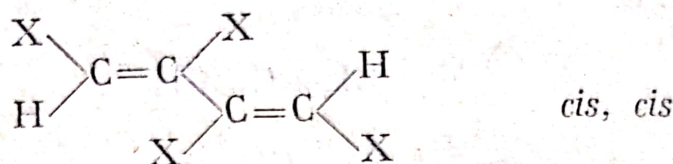


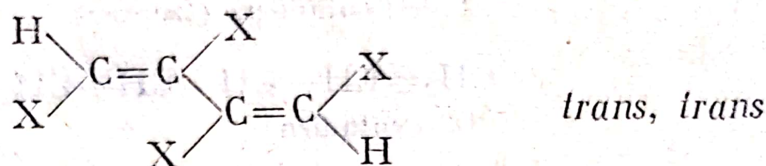
2-Butină

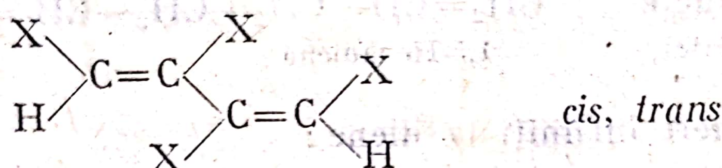




d) geometrici *cis-*, *trans-*, la derivații butadienei







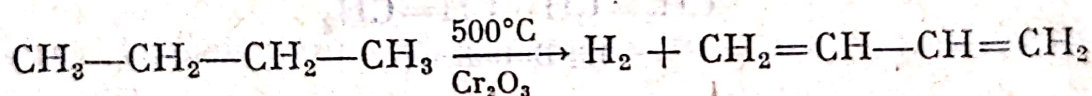
Diene conjugate. Reprezentanți importanți :

Butadiena $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$

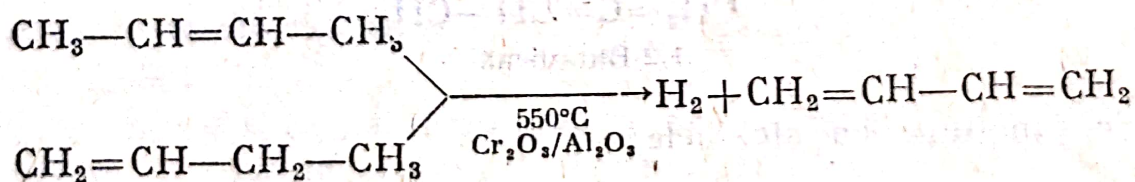
Izoprenul $CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2$

Obținere :

1) Prin dehidrogenarea butanului sau butenelor încălzite la 500°C în prezența de Cr_2O_3/Al_2O_3 rezultă industrial butadiena



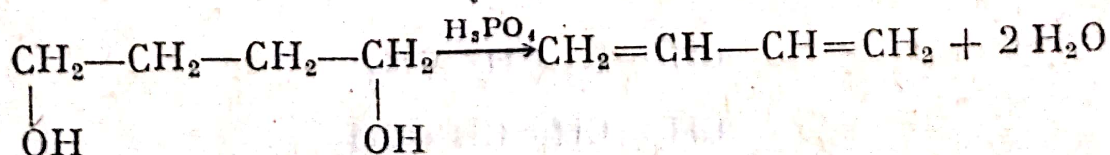
$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow[Cr_2O_3]{500°C} H_2 + CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$$



$$\left.\begin{matrix}CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3\\ CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3\end{matrix}\right\rangle \xrightarrow[Cr_2O_3/Al_2O_3]{550°C} H_2 + CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

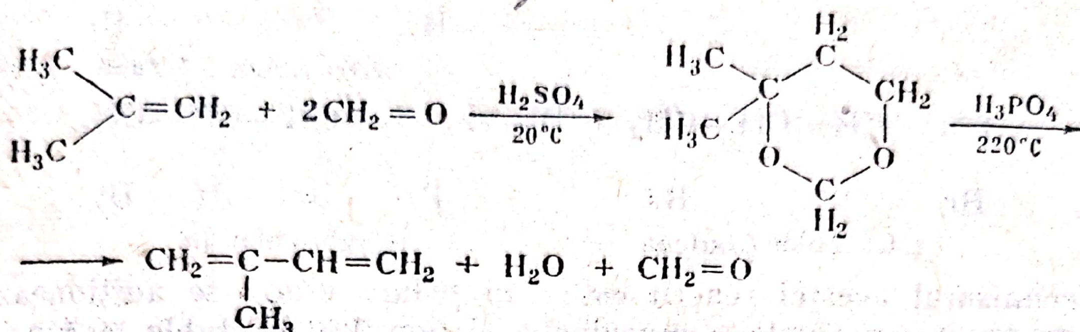
La noi în țară acest procedeu se aplică la combinatul de cauciuc sintetic din orașul Gheorghe Gheorghiu-Dej.

2) Deshidratarea diolilor 1,3 sau 1,4

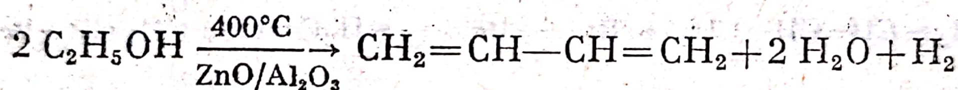


$$\underset{OH}{CH_2}{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{OH}{CH_2} \xrightarrow{H_3PO_4} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2\,H_2O$$

Izoprenul se obţine industrial prin condensarea aldehidei formice cu izobutenă.

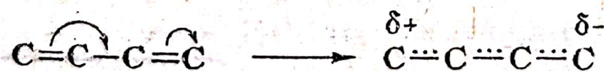


4) Lebedeev obţine în anul 1932 butadiena din etanol trecut la 400°C peste ZnO/Al_2O_3.



Proprietăţi fizice. Butadiena este gaz, termenii superiori pînă la 14 atomi de carbon sînt lichizi.

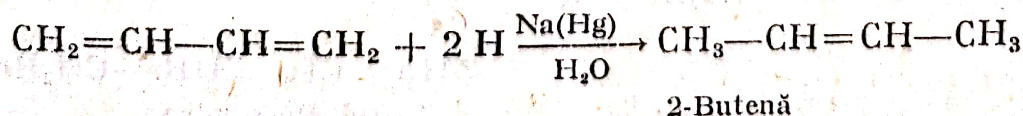
Proprietăţi chimice. 1. Reacţii de adiţie. Dau reacţii de adiţie de obicei în poziţia 1,4 datorită deplasării electronilor π din aproape în aproape de la C_1 la C_4 astfel că sarcina formală dobîndită de C_4 provine în întregime de la C_1



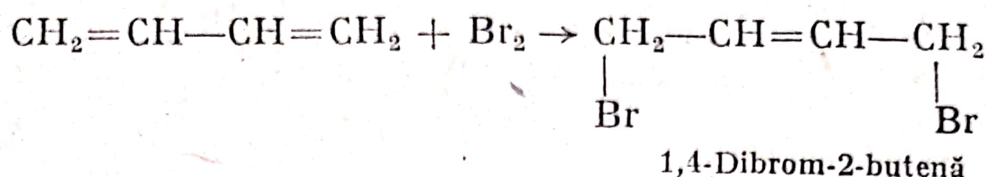
datorită acestei conjugări (deplasări de electroni π într-o moleculă) distanţele interatomice sînt diferite de cele întîlnite la alchene şi alcani:

alchene	C=C 1,34 Å	la diene:	C=C 1,37 Å
alcani	C—C 1,54 Å		C—C 1,48 Å

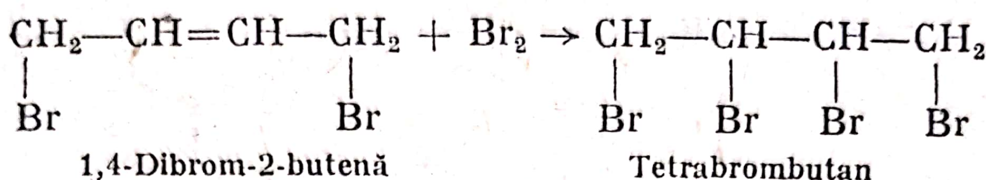
Hidrogenarea dienelor cu duble legături conjugate se face cu hidrogen activ obţinut din Na şi alcool sau amalgam de Na şi apă



Adiția bromului este o reacție ionică

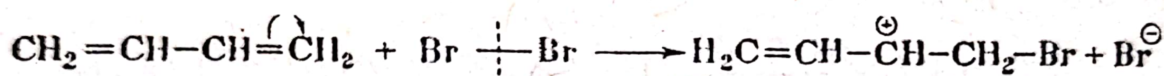


1,4-Dibrom-2-butenă

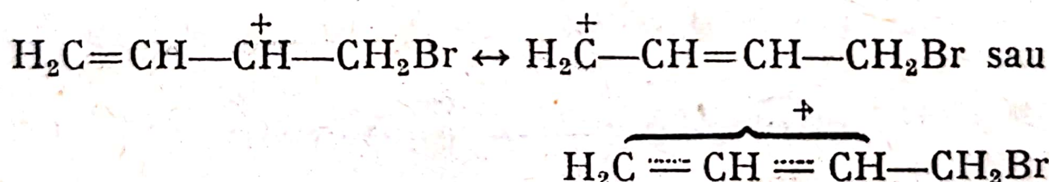


1,4-Dibrom-2-butenă Tetrabrombutan

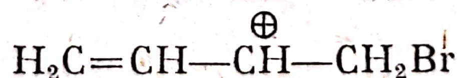
Mecanismul acestei reacții este: în prima etapă se adiționează un ion de brom pozitiv la o margine a sistemului de duble legături conjugate (unde densitatea de electroni este maximă din cauza efectului de conjugare):



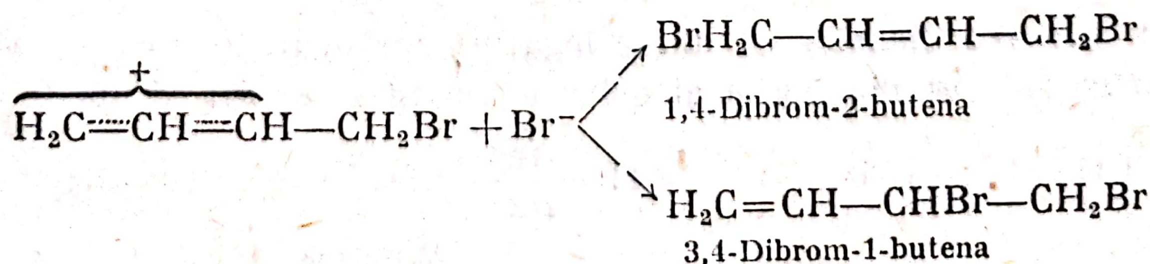
carbocationul ce ia naștere astfel cuprinde un sistem de trei atomi dintre care doi sînt dublu legați, iar al treilea are un orbital neocupat (un cation alilic). În acest cation, electronii π ai dublei legături tind să împlinească deficitul de electroni de la $C^{\oplus}$, repartizîndu-se uniform într-un orbital molecular care acoperă pe toți cei trei atomi de carbon, ceea ce se poate formula în două moduri:



Ionul alilic este mai stabil, adică este mai sărac în energie, decît ionul ipotetic



Ionul alilic reacționează apoi cu ionul de brom, fie în poziția 4, fie în poziția 2.

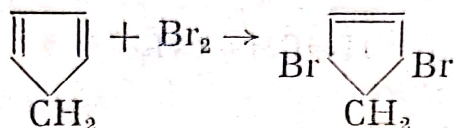


1,4-Dibrom-2-butena

3,4-Dibrom-1-butena

1,2- şi 1,4-Dibrombutenele izomere, se transformă uşor una în alta, pînă la atingerea unui echilibru. Amestecul în echilibru conţine circa 80% 1,4-Dibrom-2 butena. Din cauza acestei reacţii de izomerizare nu se poate determina exact care dintre cele două dibrom-butene este produsul primar în reacţia de adiţie a bromului la butadienă.

La ciclopentadienă, adiţia bromului are loc, numai în poziţiile 1,4

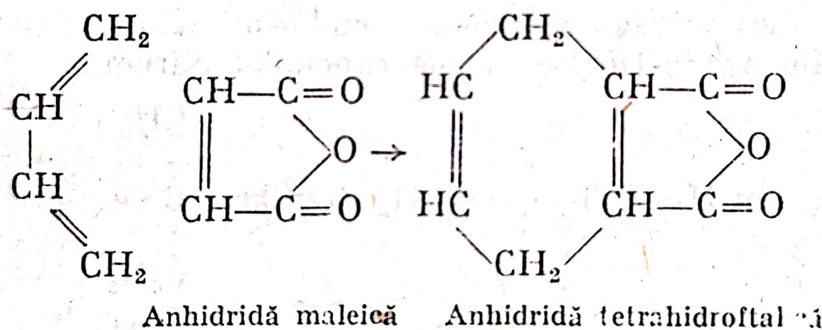


La temperaturi scăzute în solvenţi nepolari are loc mai mult adiţia 1,2.

La temperatură ridicată şi în solvenţi polari are loc adiţia 1,4.

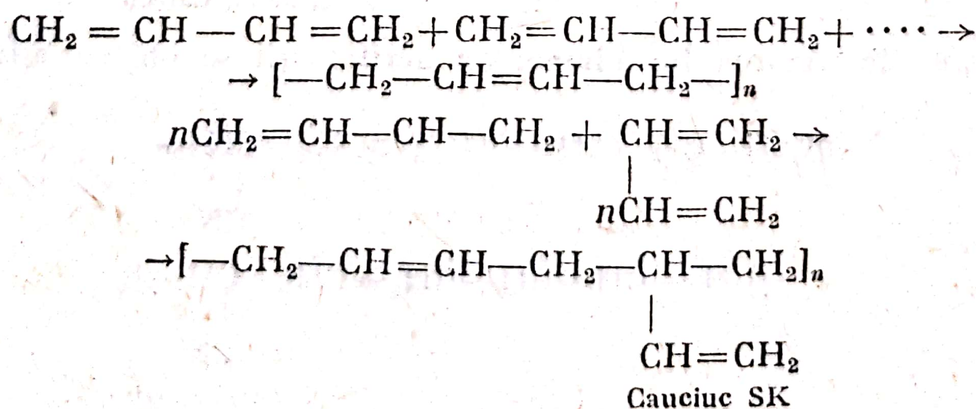
Sintezele dien (Diels Alder) sînt reacţii de ciclo-adiţie 1,4.

Dienele reacţionează cu molecule care prezintă o dublă legătură reactivă, numit filodiene :



Anhidridă maleică   Anhidridă tetrahidroftal ·.ă

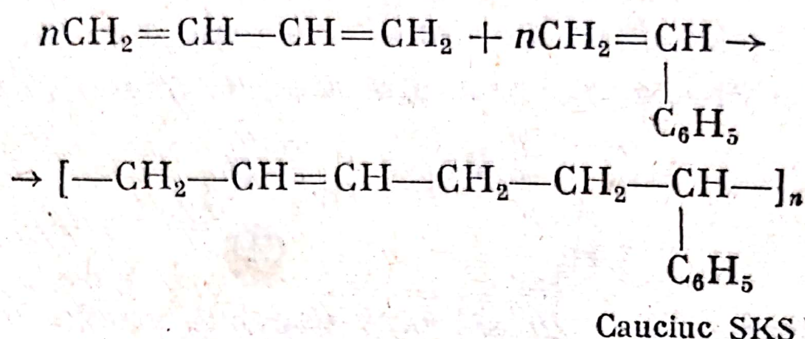
2. **Reacţii de polimerizare.** Reacţia de polimerizare prezintă interes deosebit în industria cauciucului. La butadienă polimerizarea decurge prin adiţia 1,4, însă o parte din molecule reacţionează în poziţiile 1,2 rezultînd macromolecule cu catene ramificate



Cauciuc SK

Aceste catene pot fi punctul de plecare al unei noi polimerizări cu molecule de butadienă. Polimerul obţinut are deci catena ramificată.

Acest inconvenient a putut fi corectat prin copolimerizarea butadienei cu 20% stiren



$$nCH_2=CH-CH=CH_2 + nCH_2=CH(C_6H_5) \rightarrow$$

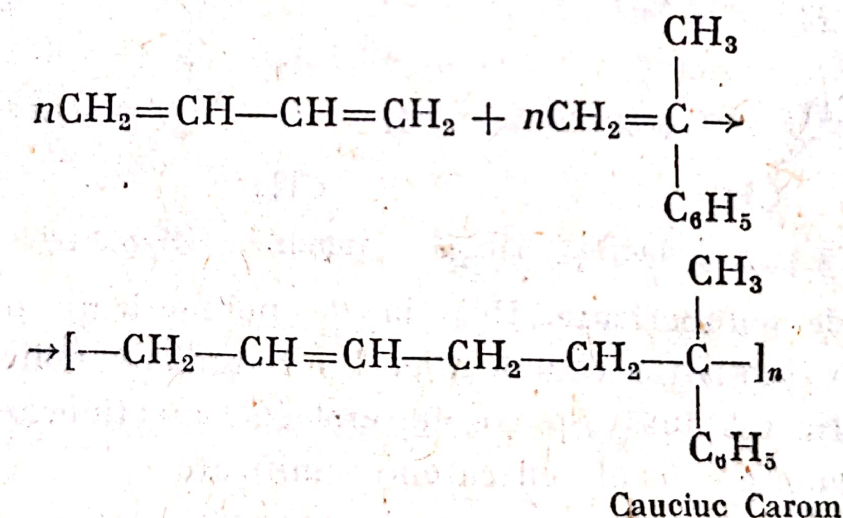
$$\rightarrow [-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH(C_6H_5)-]_n$$

Cauciuc SKS

Cauciucul butadienă stiren are însă alt dezavantaj mare. Catena macromoleculară are structură *trans* în timp ce cauciucul natural are structură *cis*.

De aceea, cauciucul SKS se vulcanizează mai greu şi nu aderă aşa de bine la firele de bumbac din anvelope cum aderă cauciucul natural El nu poate fi utilizat decît amestecat cu cel natural.

Prin copolimerizarea butadienei cu α-metilstiren la combinatul Gheorghe Gheorghiu-Dej se obţine cauciucul Carom:

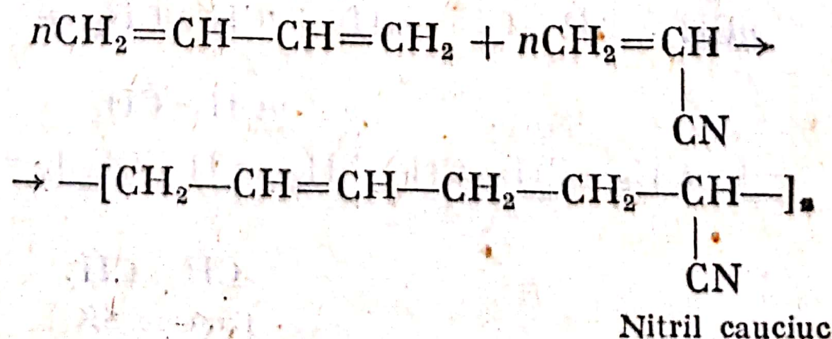


$$nCH_2=CH-CH=CH_2 + nCH_2=C(CH_3)(C_6H_5) \rightarrow$$

$$\rightarrow [-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-C(CH_3)(C_6H_5)-]_n$$

Cauciuc Carom

Prin copolimerizarea butadienei cu acrilonitril se obţine nitril cauciucul

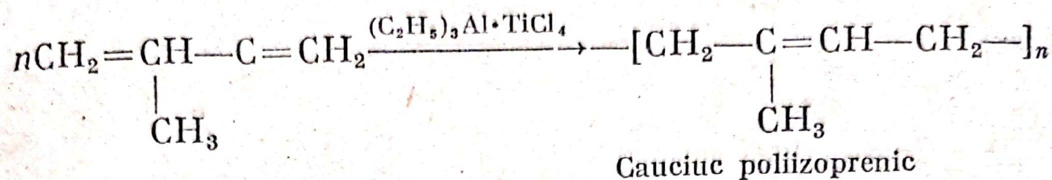


$$nCH_2=CH-CH=CH_2 + nCH_2=CH(CN) \rightarrow$$

$$\rightarrow -[CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH(CN)-]_n$$

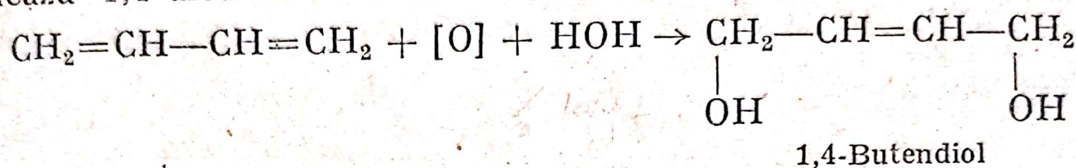
Nitril cauciuc

Izoprenul se polimerizează folosind promotori compuși organometalici rezultînd un cauciuc poliizoprenic *cis* :



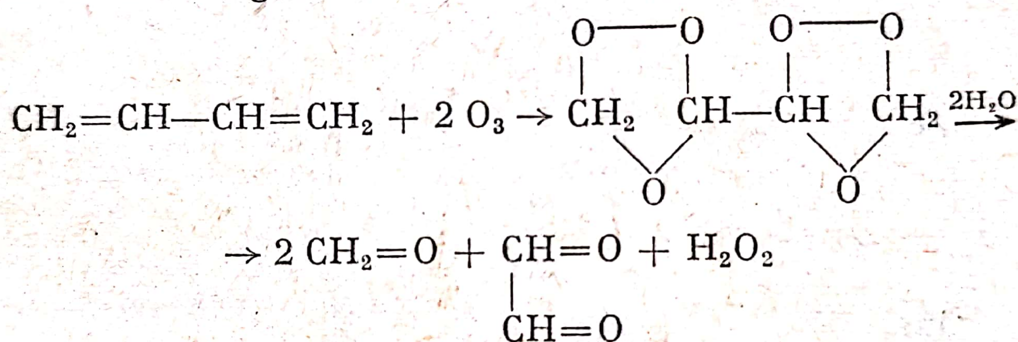
Cauciuc poliizoprenic

3. **Reacția de oxidare.** a) Prin oxidarea slabă cu reactiv Bayer se formează 1,4-dioli ai alchenelor :



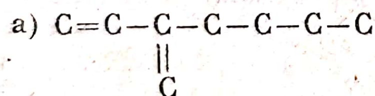
1,4-Butendiol

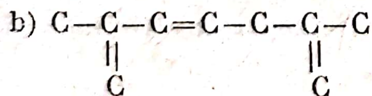
b) prin oxidarea cu O_3 a butadienei se formează o diozonidă care la hidroliză formează glioxal, aldehidă formică și H_2O_2



Probleme și exerciții

1. Să se numească hidrocarburile :





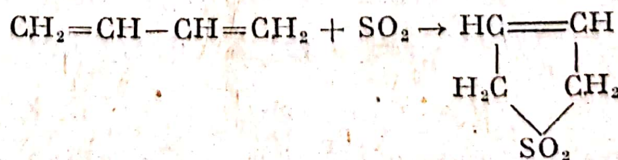
Soluție :

a) 2-Butil — 1,3-butadienă

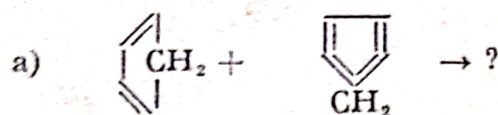
b) 2,6-Dimetil — 1,3,7-heptatrienă

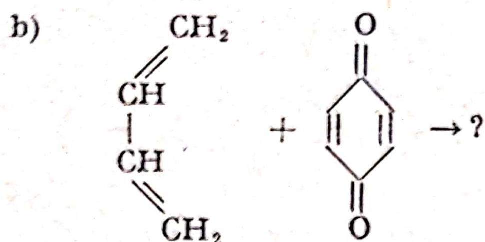
2. Butadiena reacționează ușor cu SO_2, reversibil, formînd o sulfonă ciclică, reacție folosită pentru izolarea ei dintr-un amestec cu alte hidrocarburi.

Să se scrie structura combinației amintite

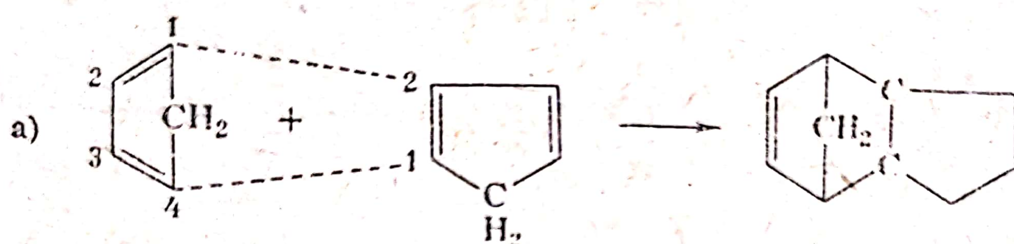


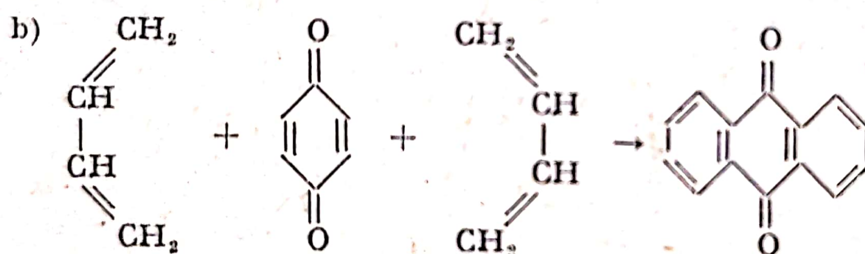
3. Să se aplice sinteza dien în următoarele reacţii :

a) 

b) 

Soluţie :

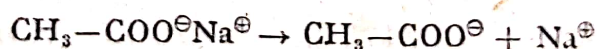
a) 

b) 

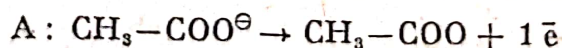
4. Ce procese pot avea loc dacă se trece un curent electric continuu prin emulsia amestecului de stiren şi butadienă în soluţie apoasă de acetat de sodiu ?

Soluţie :

La trecerea curentului electric anionul acetat se neutralizează uşor obţinîndu-se la anod CO_2 şi CH_3-CH_3.

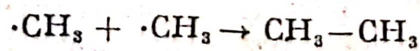


$$CH_3-COO^{\ominus}Na^{\oplus} \rightarrow CH_3-COO^{\ominus} + Na^{\oplus}$$



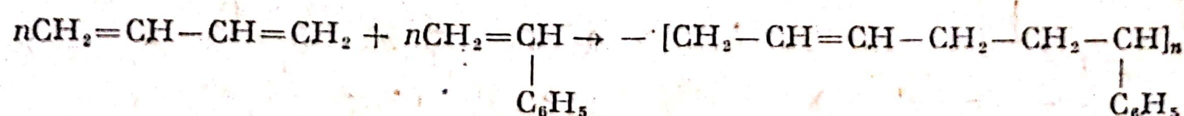
$$A:\ CH_3-COO^{\ominus} \rightarrow CH_3-COO + 1\bar{e}$$

$$CH_3-COO\cdot \rightarrow CO_2 + \cdot CH_3$$



$$\cdot CH_3 + \cdot CH_3 \rightarrow CH_3-CH_3$$

Mai este posibilă copolimerizarea butadienei cu stirenul

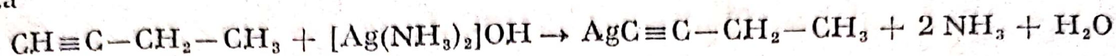


$$nCH_2=CH-CH=CH_2 + nCH_2=\underset{\substack{|\\ C_6H_5}}{CH} \rightarrow -[CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-\underset{\substack{|\\ C_6H_5}}{CH}]_n$$

5. Să se scrie reacţia de separare a 1-butinei de butadienă.

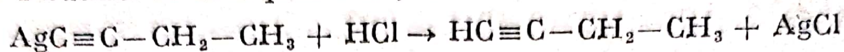
Soluţie :

Prin reacţie cu soluţie Tollens (azotat de argint amoniacal) 1-Butina formează o acetilură insolubilă în apă, stabilă în soluţie apoasă, în timp ce butadiena nu reacţionează



$$CH\equiv C-CH_2-CH_3 + [Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow AgC\equiv C-CH_2-CH_3 + 2\,NH_3 + H_2O$$

Recuperarea 1-butinei se face prin reacţia cu HCl



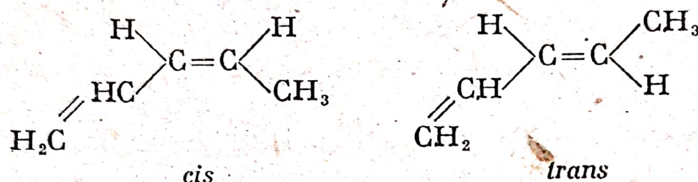
$$AgC\equiv C-CH_2-CH_3 + HCl \rightarrow HC\equiv C-CH_2-CH_3 + AgCl$$

6. Poate exista izomerie geometrică în cazul 1,3-pentadienei

$$CH_2=CH-CH=CH-CH_3\ ?$$

Soluţie :

Da există :



cis *trans*

7. Pentru fabricarea butadienei utilizată la fabricarea cauciucului sintetic se dehidrogenează butanul în două trepte. Prima treaptă de dehidrogenare se efectuează la temperatura de 600°C, în prezenţa catalizatorilor oxid de aluminiu şi oxid de crom. Dacă în această fază se realizează o convertire 30% şi o selectivitate de 75%, ce cantitate de butene se obţin la o trecere a materiei prime prin reactorul de dehidrogenare, dacă se pleacă de la 200 tone butan, de concentraţie 100% ?

Care este randamentul, în %, pentru această fază, la o trecere a materiei prime prin reactor ?

Soluţie :

a) Se calculează cantitatea de butan transformat din butanul introdus în procesul de fabricaţie, cu ajutorul formulei conversiei %.

$$\text{Conversie } \% = \frac{\text{materie primă transformată}}{\text{materie primă introdusă}} \cdot 100$$

$$30\% = \frac{x}{200}\,100$$

$$x = \frac{30 \cdot 200}{100} = 60 \text{ tone.}$$

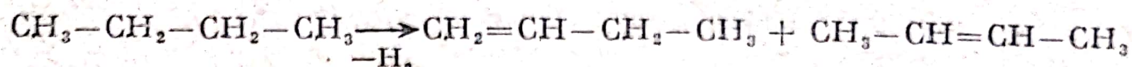
b) Se calculează cantitatea de butene, obţinute la o trecere a materiei prime prin reactor, cu ajutorul formulei selectivităţii

$$\text{selectivitate } \% = \frac{\text{produs util obţinut}}{\text{materie primă transformată}} \cdot 100$$

$$75\% = \frac{x}{60} \cdot 100$$

$$x = 45 \text{ tone butenă.}$$

Dehidrogenarea se face după reacţia :



$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow[-H_2]{} CH_2=CH-CH_2-CH_3 + CH_3-CH=CH-CH_3$$

Cantitatea de butene care s-ar obţine dacă toată cantitatea de butan s-ar transforma în butenă este :

$$\begin{array}{ccc} 200 & & x \\ C_4H_{10} & \xrightarrow[-H_2]{} & C_4H_8 \\ 58 & & 56 \end{array}$$

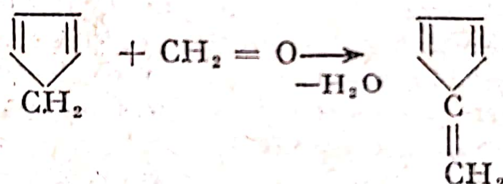
$$x = \frac{56 \cdot 200}{58} = 193{,}10 \text{ tone.}$$

$$\eta\% = \frac{\text{cantitatea de produs obţinut practic}}{\text{cantitatea de produs obţinut teoretic}} \cdot 100$$

$$\eta\% = \frac{45}{193{,}10} \cdot 100 = 23{,}30\%$$

8. Fulvena se obţine prin condensarea ciclopentadienei cu formaldehidă. Să se scrie ecuaţia reacţiei respective.

Soluţie :



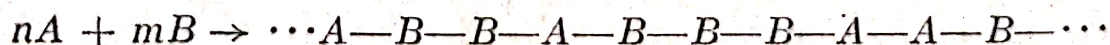
2.5. ALCHENE. POLIMERIZAREA ALCHENELOR

Compuşi macromoleculari. Prin polimerizare se înţelege unirea mai multor molecule de acelaşi fel pentru a forma macromolecule cu aceeaşi compoziţie elementară ca şi compusul iniţial :

$$nA \rightarrow (A)_n \qquad n = \frac{(A)n}{A}$$

Substanţele care se polimerizează se numesc monomeri, iar produsele de polimerizare se numesc polimeri.

În cazul în care la procesul de polimerizare participă monomeri diferiţi, polimerizarea este mixtă şi se numeşte copolimerizare



$$nA + mB \rightarrow \cdots A—B—B—A—B—B—B—A—A—B— \cdots$$

Condiţia ce trebuie îndeplinită de un monomer care participă la reacţia de polimerizare este de a fi nesaturat.

Macromoleculele care rezultă prin polimerizarea compuşilor cu o singură dublă legătură sînt saturate. La polimerizarea substanţelor cu mai multe duble legături rezultă polimeri cu un grad de nesaturare mai mic comparativ cu monomerul de la care se pleacă. Reacţiile de polimerizare ce au loc cu desfacerea dublelor legături sînt reacţii exoterme :

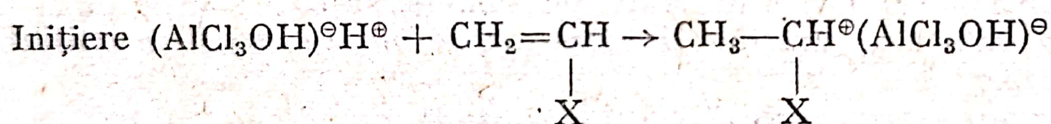
„n" se numeşte grad de polimerizare şi reprezintă numărul de molecule de monomer intrate în reacţie.

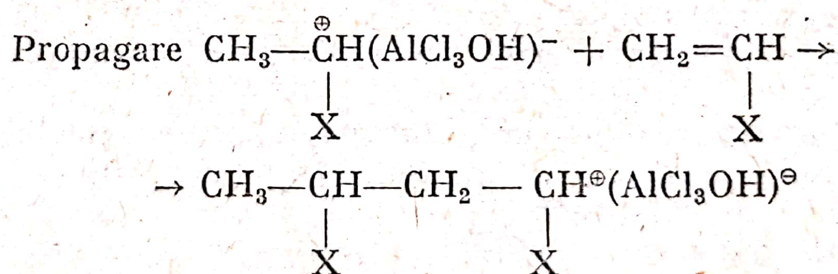
Dacă $n = 2, 3, \ldots 6$ rezultă polimeri cu grad mic de polimerizare.

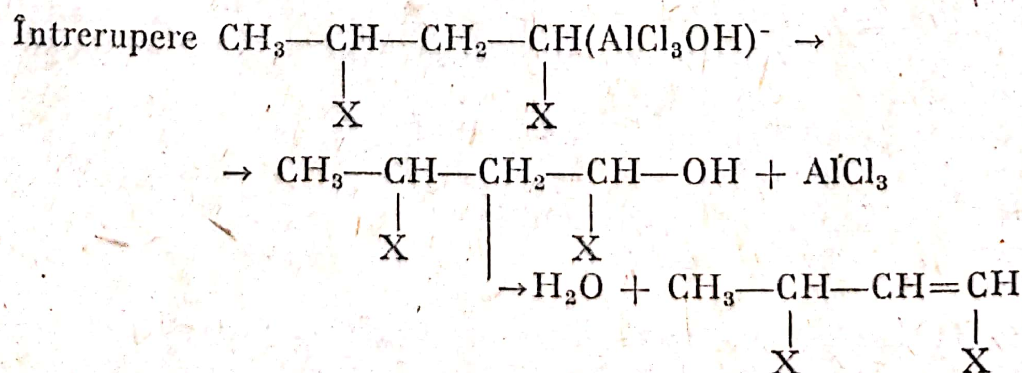
dacă $n = 7, 8, 9 \ldots$ rezultă polimeri cu grad mare de polimerizare ; dacă „n" ia valori de mii, zeci de mii se obţin polimeri înalţi.

Mecanismul reacţiei de polimerizare. Polimerii cu grad mic de polimerizare se obţin după un mecanism cationic (polimerizare pas cu pas) în prezenţa unor catalizatori electrofili ce au molecule deficitare în electroni cum sînt : BF_3, $AlCl_3$, $TiCl_4$. Aceşti catalizatori participă la reacţie formînd carbocationi cu monomerul, iar la sfîrşitul procesului se refac.

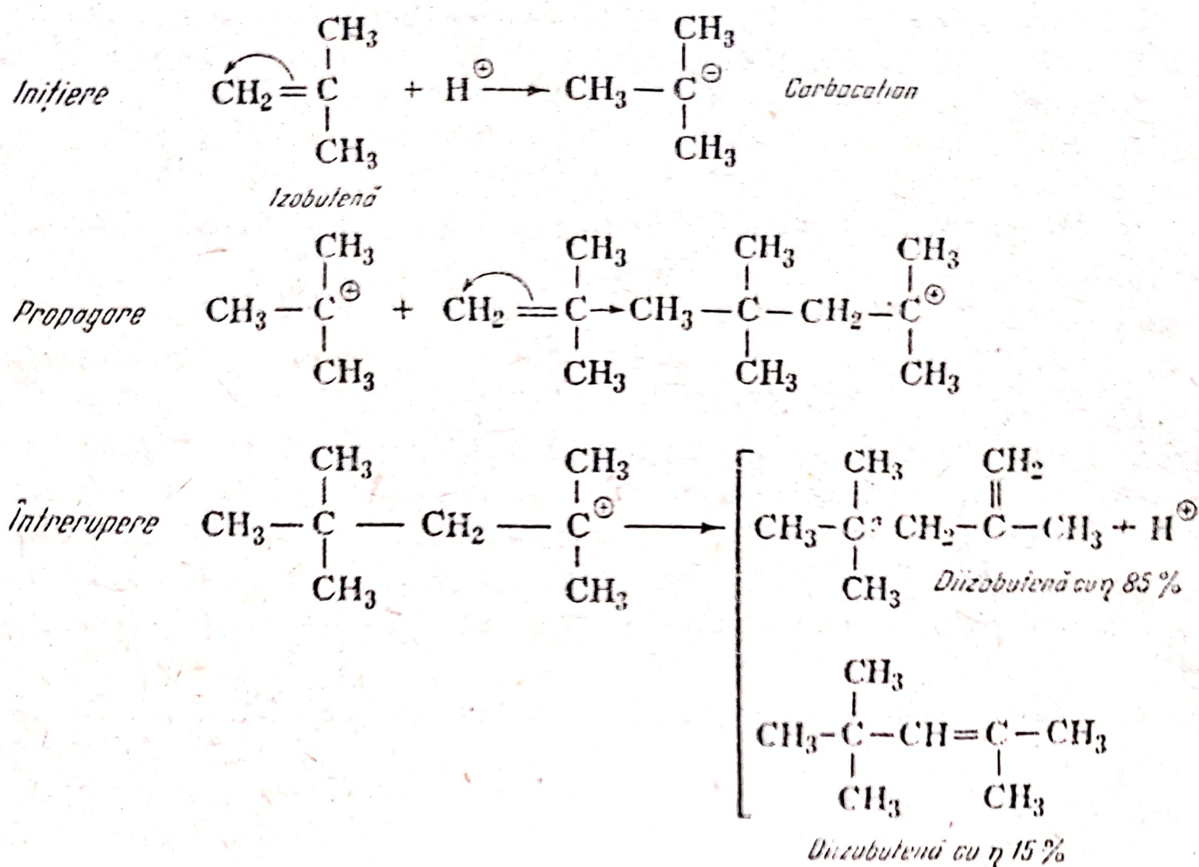
Gradul de polimerizare cationică şi viteza de reacţie cresc în mediu de reacţie cu polaritate mare şi cu scăderea temperaturii. Catalizatorii amintiţi se activează în prezenţa unor substanţe donoare de protoni : apa, acizi organici, formînd acizi complecşi, tari, ce reacţionează după următorul mecanism :







Obținerea diizobutenei:



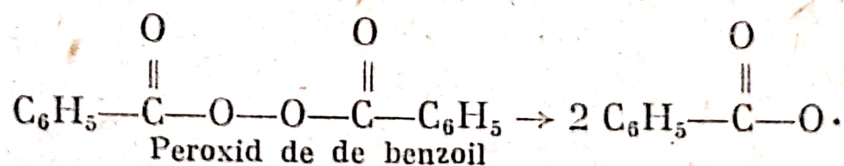
Macromoleculele cu grad mare de polimerizare se obțin după un mecanism radicalic, anionic și prin mecanism implicînd compuși organo-metalici.

Polimerizarea prin radicali liberi. Cuprinde trei etape: inițiere, propagare și întreruperea lanțului.

Inițierea se face pe diferite căi: fotochimic, termic, cu radiații γ, chimic.

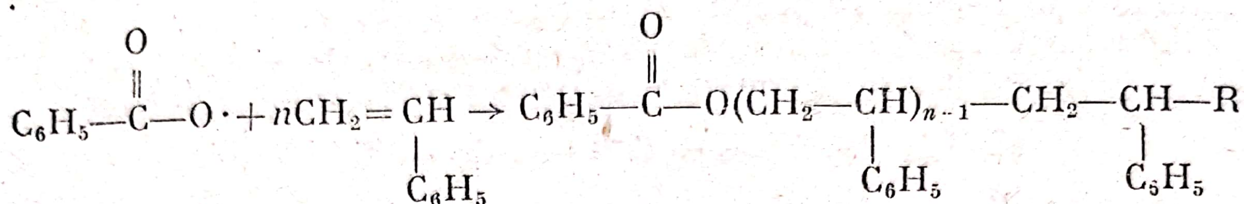
Inițiatorii (promotori) de polimerizare permit conducerea polimerizării în mod controlat pînă la gradul de polimerizare dorit. Inițiatorii, spre deosebire de catalizatori, participă la reacție și se consumă odată cu reactanții, nu se refac la sfîrșitul procesului. Spre deosebire de reactanții obișnuiți, ei se consumă însă într-o proporție foarte mică față de monomeri. Fiecare moleculă de inițiator dă naștere unei macromolecule de polimer.

Inițiatorii mai des folosiți sînt peroxizi care conțin o legătură foarte slabă O—O ce se rupe ușor. Prin încălzire la 50—80°C molecula inițiatorului se desface în doi radicali liberi: $R'—R' \rightarrow 2\,R'$.



Peroxid de de benzoil

Radicalii liberi ai inițiatorilor, care pornesc reacția în lanț, rămîn grefați la capătul moleculelor radicalului polimer, respectiv la capătul moleculei de polimer:



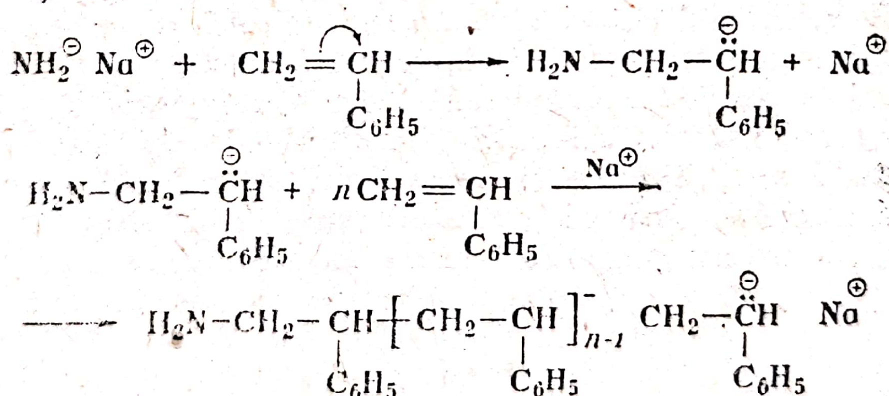
Reacția de propagare are loc cu viteză foarte mare.

Întreruperea lanțului are loc pe diferite căi:

— dimerizarea radicalilor formați;
— introducerea în amestec a unui inhibitor.

Se numesc inhibitori substanțe care reacționează cu radicali liberi, transformîndu-i în substanțe stabile. Unii inhibitori mai stabili, care nu opresc complet, ci numai încetinesc reacția de polimerizare, se numesc moderatori.

Polimerizarea prin lanțuri anionice. Un anion reactiv (o bază tare) se poate adiționa la dubla legătură a unui monomer vinilic, dînd naștere unui nou anion. Inițiator în acest caz se folosește amidura de Na, $NaNH_2$, în soluție de amoniac lichid sau compuși organo-metalici, ca amil-sodiul și butil-litiul:



Întreruperea lanțului se face printr-o reacție de transfer de protoni $H^{\oplus}$ de la NH_3 din mediu de reacție la anionul macromolecular.

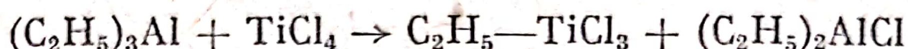
Polimerizarea cu promotori organo-metalici. Metoda industrială curentă pentru polimerizarea etenei prin lanțuri radicalice folosește presiuni mari.

În anul 1953, K. Ziegler a descoperit un promotor de un tip cu totul diferit de cei cunoscuți pînă atunci, care polimerizează etena la presiune normală.

Promotorii de acest tip se obțin dintr-un compus organo-metalic, cum este trietil-aluminiul $(C_2H_5)_3Al$, cu halogenura unui metal tran-

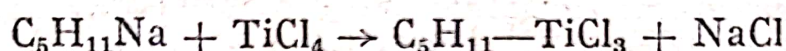
zițional, cel mai bine cu $TiCl_4$, într-un dizolvant inert (benzină grea) și în absența totală a aerului și a umezelii (trietil-aluminiu fiind autoinflamabil). Cele două componente depun un precipitat brun. Etena introdusă în această suspensie se polimerizează cu viteză mare.

În această reacție compusul organo-aluminic servește ca furnizor de grupe alchil pentru formarea unui compus organo-titanic nestabil :



$$(C_2H_5)_3Al + TiCl_4 \rightarrow C_2H_5—TiCl_3 + (C_2H_5)_2AlCl$$

Mecanismul acesta este confirmat de faptul că din alți compuși organometalici de exemplu din dietil-zinc sau amil-sodiu se obțin promotori de polimerizare ai etenei la fel de activi ca din alchil-aluminiu. S-a propus de aceea un mecanism cu un intermediar organo-titanic (Nenițescu, Al. Huch, C. Huch, 1956) :



$$C_5H_{11}Na + TiCl_4 \rightarrow C_5H_{11}—TiCl_3 + NaCl$$

Nu se cunoaște exact modul în care acționează compusul organo-titanic $RTiCl_3$.

Nu este exclusă ruperea acestui compus în $TiCl_3$ insolubilă și radicali liberi R· care rămîn absorbiți pe suprafața acesteia, inițiind progresiv polimerizarea.

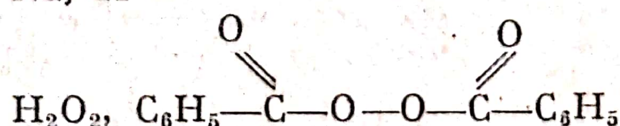
Materiile prime folosite la fabricarea compușilor macromoleculari sînt : țițeiul, gazele naturale, cărbunii, sarea, aerul, lemnul și stuful.

Compușii macromoleculari sînt rareori folosiți ca atare, în general ei se amestecă cu diferite materiale care le modifică proprietățile. Dintre materialele auxiliare importante sînt : catalizatorii, plastifianții, coloranții, stabilizatorii, solvenții și materialele de umplutură.

Catalizatorii se utilizează cu scopul măririi vitezei de reacție. Pe lîngă catalizatorii propriu-ziși care se refac la sfîrșitul procesului, se folosesc inițiatori sau promotori ce au un efect similar catalizatorilor, cu deosebirea că participă la reacție consumîndu-se odată cu materia primă.

Catalizatorii mai des folosiți sînt :

acizi	HCl, H_2SO_4, H_3PO_4
baze	$NaOH$, KOH, NH_4OH
acizi Lewis	BF_3, $AlCl_3$
Na, K	



H_2O_2, $C_6H_5—C(=O)—O—O—C(=O)—C_6H_5$

compuși organometalici $(C_2H_5)_3Al$; $NaNH_2$

Plastifianţii au rolul de a slăbi legăturile dintre molecule, de aceea moleculele pot aluneca uşor una peste cealaltă.

Prin mărirea plasticităţii unui compus macromolecular se uşurează prelucrarea sa, dar rezistenţa la tracţiune şi proprietăţile dielectrice scad. Plastifianţii pot fi solubili sau insolubili în polimeri. Cei insolubili nu se folosesc singuri, decît în amestec cu cei solubili. Ca plastifianţi se folosesc: esteri ai acidului ftalic (dietilftalat), (dibutil ftalat); ai acidului fosforic (tributilfosfat); alcooli (benzilic); cetone (acetofenonă); hidrocarburi parafinice cu masă moleculară mare.

Coloranţii. Pigmenţii anorganici sau organici (ZnO, Cr_2O_3, Fe_2O_3, ZnS, CdS, negrul de fum, complecşii organici ai metalelor grele sînt insolubili în polimeri, dau coloraţii opace şi sînt mai rezistenţi decît coloranţii.

Coloranţii (azoici, antrachinonici) fiind solubili în polimeri permit realizarea colorărilor transparente.

Coloranţii sau pigmenţii se introduc în masa polimerului pe valţuri în timpul prelucrării în cazul unei colorări în masă sau după prelucrare, în cazul colorării superficiale a obiectului.

Stabilizatorii. Sînt substanţe care previn degradările pe care le suferă unii polimeri vinilici în timp (ex. PVC.).

Sub acţiunea căldurii, luminii, oxigenului din aer şi a razelor ultraviolete, polimerii cloruraţi suferă o descompunere cu formare de HCl şi de duble legături. În locul unde apare dubla legătură se produce oxidare sau o ramificare a lanţului macromolecular, catalizator fiind chiar HCl. Polimerul se lipeşte uşor, se închide la culoare şi prezintă proprietăţi mecanice inferioare. Pentru stabilizarea PVC se încorporează în masa ei Na_2CO_3, stearat de Ca sau Ba.

Evitarea procesului de oxidare a polietenei datorită luminii se realizează prin încorporarea în masa ei a negrului de fum (1—2%) care absoarbe radiaţia luminoasă. Solvenţii se folosesc pentru a da produsului macromolecular o mobilitate temporară ce uşurează prelucrarea acestuia în operaţiile de filare, acoperire.

Materialele de umplutură (ingredienţii). Sînt substanţe ieftine care modifică proprietăţile mecanice, mărind rezistenţa şi duritatea şi micşorează preţul de cost. Frecvent se utilizează făină de lemn, ZnO, negru de fum, talc, caolin, fibre textile, fire de sticlă, grafit.

Proprietăţile compuşilor macromoleculari. Compuşii macromoleculari prezintă următoarele proprietăţi:

— au coeficient de frecare şi uzură redus;
— sînt dielectrici;
— anticorosivi.

Substanţele compuse din macromolecule filiforme sînt amorfe.

La încălzire se înmoaie progresiv și devin plastice, putîndu-se prelucra ușor prin comprimare. La răcire se întăresc din nou, de aceea se numesc termoplastice. Proprietatea de a se dizolva în solvenți selectivi este specifică numai macromoleculelor filiforme.

Polimerii tridimensionali sînt insolubili și sînt termorigizi (nu se înmoaie prin încălzire) de exemplu bachelita.

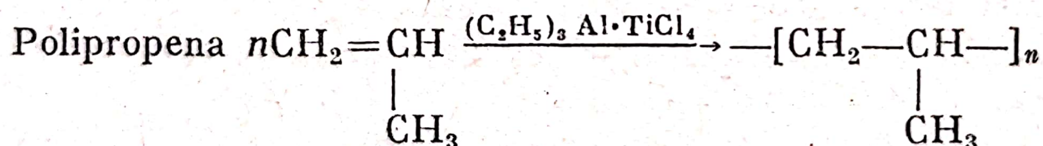
Compuși macromoleculari mai importanți. Polietena — se obține industrial prin polimerizarea etenei lichide la presiune mare (1 000—2 000 at) și la temperatură joasă cu urme de oxigen ca promotor. Gradul de polimerizare variază între 1 000 și 2 000, iar masa moleculară 28 000—56 000 (Brazi) :

$$n\mathrm{CH_2{=}CH_2} \rightarrow [\mathrm{—CH_2—CH_2—}]_n$$

Folosind ca inițiator $(C_2H_5)_3Al$ și $TiCl_4$ la presiune normală se obține polietenă cu un grad mai mare de polimerizare.

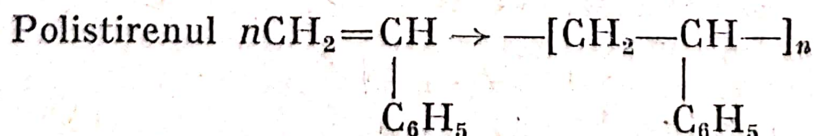
Indiferent de metoda folosită la fabricare, polietena este un compus solid, alb, opalescent, care posedă bune proprietăți electroizolante.

Polietena de presiune înaltă are o structură ramificată, în timp ce polietena de presiune joasă are structură liniară. Este folosită la izolarea conductoarelor și a cablurilor electrice, are rezistență chimică foarte bună. Se poate aplica prin pulverizare în stare topită pe suprafețe metalice, pentru a le proteja împotriva coroziunii. Se utilizează pe scară mare sub formă de foi sau saci pentru ambalajul diferitelor produse, cum și în agricultură pentru protejarea răsadurilor contra frigului în nopțile de primăvară.



Polipropena $n\mathrm{CH_2{=}\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}} \xrightarrow{(C_2H_5)_3\,Al\cdot TiCl_4} \mathrm{—[CH_2—\underset{\substack{|\\ CH_3}}{CH}—]}_n$

Prezintă aceleași utilizări ca și polietena, cu deosebirea că din polipropenă se obțin și fibre.



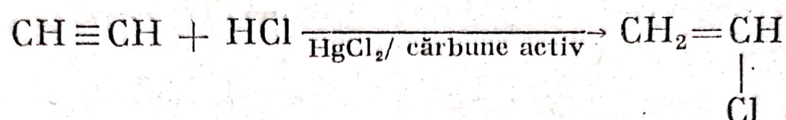
Polistirenul $n\mathrm{CH_2{=}\underset{\substack{|\\ C_6H_5}}{CH}} \rightarrow \mathrm{—[CH_2—\underset{\substack{|\\ C_6H_5}}{CH}—]}_n$

Este incolor, perfect transparent și poate fi colorat. Este solubil în toluen. Astfel se obțin mulaje, role pentru benzi de magnetofon, perii, stilouri, creioane cu pastă, piese pentru radio și televizor.

Polistirenul expandat se obține prin tratarea perlelor de polistiren cu *n*-butan sub presiune. Se folosește ca izolator termic, la fabricarea

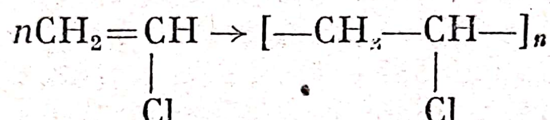
agregatelor frigorifice, în construcții de locuințe ca izolator termic și fonic, la ambalaje.

Policlorura de vinil ocupă între materialele plastice sintetice primul loc, atît pe plan mondial cît și în țara noastră. Deși este cunoscută încă din anul 1835, pe cale industrială a început să se fabrice abia în anul 1930. Monomerul, clorura de vinil, se obține prin adiția acidului clorhidric la acetilenă



$$CH\equiv CH + HCl \xrightarrow[HgCl_2/\ \text{cărbune activ}]{} CH_2{=}CH(Cl)$$

Deoarece clorura de vinil fierbe la —14°C, se depozitează în rezervoare răcite sub presiune de 6 at:



$$nCH_2{=}CH(Cl) \rightarrow [—CH_2—CH(Cl)—]_n$$

Sub formă de pulbere sau granule are culoare albă. Prezintă proprietăți hidrofobe, electroizolante și este rezistentă la acțiunea acizilor și a soluțiilor diluate de baze. Policlorura de vinil se prelucrează ușor, fie plastifiată (numită comercial „vinilin") fie neplastifiată (numită comercial „vinidur"). Produsele prelucrate cu plastifianți sînt moi și imită pielea. Ca plastifianți se folosesc: trifenilfosfatul, dibutilftalatul.

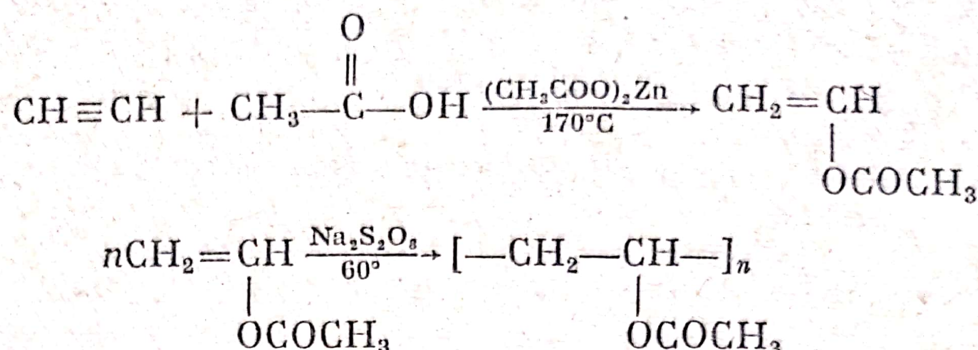
Din PVC plastifiată se obțin: materiale electroizolante, piele artificială, covoare, pardoseli, haine de ploaie, pungi, plase.

Din policlorura de vinil neplastifiată se obțin: piese de legătură pentru instalațiile de apă rece din clădiri, piese pentru industria constructoare de mașini.

Fabricarea policlorurii de vinil a început în țara noastră într-o instalație de cîteva zeci de tone la ICECHIM—Dudești. În prezent se fabrică policlorură de vinil la Combinatul Tîrnăveni, la Uzinele chimice Turda și la Combinatul chimic Borzești; o parte din producție este destinată exportului.

La Combinatul chimic Borzești se produce și o policlorură de vinil clorurată suplimentar, denumită rășină perclorvinilică, care, spre deosebire de policlorura de vinil, este solubilă în solvenți organici și poate fi filată în soluție. Clorurarea se realizează prin acțiunea clorului asupra suspensiilor de policlorură de vinil în dizolvanți clorurați, ca $CHCl_3$ și CCl_4.

Poliacetatul de vinil

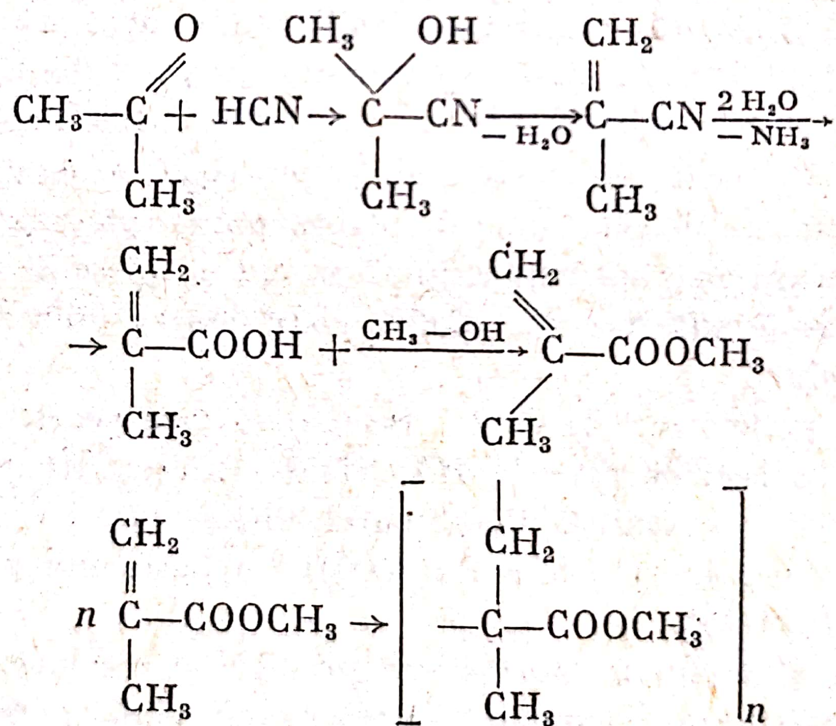


Este un polimer incolor, transparent, care se îmbină cu apă și e atacat de acizi și baze.

Avînd o temperatură de înmuiere scăzută, polimerul nu se folosește ca masă plastică, ci la obținerea de lacuri și vopsele, la apretarea țesăturilor, sub formă de emulsii colorate în construcții, la zugrăveli, purtînd în țara noastră numele de „vinarom".

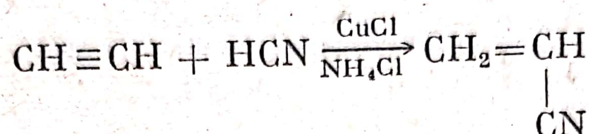
Polimetacrilatul de metil

Metacrilatul de metil este un lichid incolor, ce se obține din acetonă :

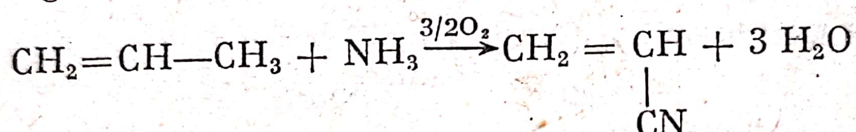


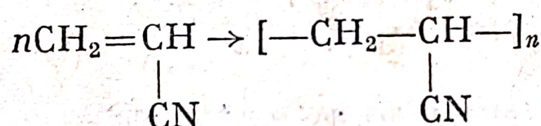
Polimetacrilatul de metil cunoscut sub numele de sticlă plexi (plexiglas sau stiplex) este insolubil în apă și hidrocarburi, dar este solubil în alcooli, cetone, derivați halogenați. Are o transparență mai bună ca sticla și o mare rezistență mecanică și termică. Aceste proprie-

tăți îl fac să fie folosit ca înlocuitor de sticlă (numit sticlă organică) în industria optică la confecționarea lentilelor, a ramelor de ochelari, obținerea de instrumente chirurgicale, la confecționarea geamurilor pentru automobile, avioane și nave. În țara noastră se obține la Uzinele chimice Copșa Mică



Monomerul acrilonitrilul, se obține prin adiția acidului cianhidric la acetilenă. În ultimii ani a fost pus la punct un procedeu de fabricare a acrilonitrilului într-o singură treaptă din propenă și amoniac, în prezență de oxigen la 480°C.





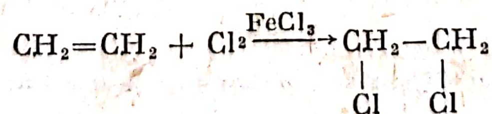
Poliacrilonitrilul, prezintă stabilitate termică ridicată și o mare rezistență față de lumină.

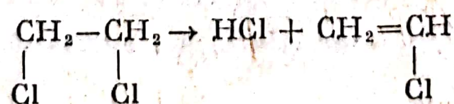
Poliacrilonitrilul se utilizează sub formă de fibre, care înlocuiesc mai ales lîna și care se numesc în țara noastră melană, iar în alte țări orlon, dralon etc.

Melana românească obținută la ICECHIM este un copolimer al acrilonitrilului cu acetatul de vinil.

Probleme

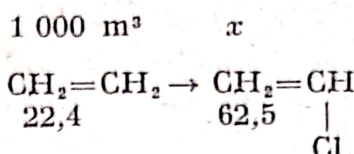
1. Un procedeu modern de fabricare a clorurii de vinil, aplicat la noi în țară la Rîmnicu Vîlcea, constă în clorurarea catalitică (catalizator $FeCl_3$) prin adiție, a etenei. Dicloretanul format se transformă în clorură de vinil la 500°C, printr-o reacție de eliminare a HCl. Au loc următoarele reacții principale :





Dacă se folosesc 1 000 m³ etenă, măsurată în condiții normale, ce cantitate de clorură de vinil se obține dacă randamentul în clorură de vinil este 95 % ?

Soluție :



$$\begin{array}{ccc} 1\,000\ m^3 & & x \\ CH_2{=}CH_2 & \rightarrow & CH_2{=}CH{-}Cl \\ 22{,}4 & & 62{,}5 \end{array}$$

$$x = 2\,790{,}17 \text{ kg cu randament } 100\%$$

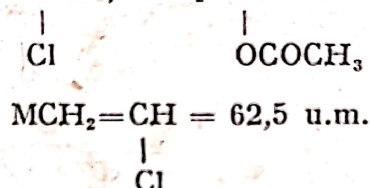
cu randament 95% este :

$$x = 2\,650{,}66 \text{ kg clorură de vinil.}$$

2. Analiza unui copolimer clorură de vinil-acetat de vinil indică un conținut de 23,92% clor în greutate. Ce proporție din cei doi monomeri conține polimerul ? Exprimați rezultatul în % masă.

Soluție :

Din cei doi monomeri $CH_2{=}CH{-}Cl$ și $CH_2{=}CH{-}OCOCH_3$ numai clorura de vinil conține clor



$$M_{CH_2=CH-Cl} = 62{,}5 \text{ u.m.}$$

Se consideră cîte un mol din fiecare monomer și rezultă :

62,5 kg clorură de vinil . . . . 35,5 kg Cl

x . . . . 23,92 kg

$x = 42{,}11\%$ $CH_2{=}CH{-}Cl$ și $57{,}9\%$ $CH_2{=}CH{-}OCOCH_3$

3. α-metilstirenul, produs important pentru obținerea cauciucului sintetic, se fabrică prin dehidrogenarea cumenului în prezență de catalizator de dehidrogenare (amestec de oxizi metalici). La o trecere a materiei prime prin reactorul de dehidrogenare se realizează conversii de 48% și conversii utile în α-metilstiren de 42%.

a) Din 200 tone cumen introdus în procesul de fabricație, arătați ce cantitate de α-metilstiren de concentrație 98% se obține, la o trecere a materiei prime prin reactorul de dehidrogenare ?

b) Ce randament se obține la o trecere, față de materia primă transformată ?

Soluție :

a) Din relația conversiei %, se calculează materia primă transformată :

$$\text{conversia } \% = \frac{\text{materia primă transformată}}{\text{materia primă introdusă}} \cdot 100$$

$$48\% = \frac{x}{200}\,100$$

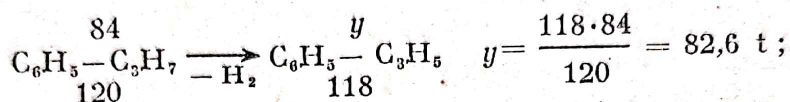
de unde $x = 96$ tone materie primă transformată în produs util.

Din relaţia conversiei % se calculează materia primă transformată în produs util :

$$\text{conversie \% utilă} = \frac{\text{materie primă transformată în produs util}}{\text{materia primă introdusă}} \cdot 100$$

$$42\% = \frac{x}{200} 100$$

de unde $x = 84$ tone materie primă transformată în produs util. Se calculează cantitatea de α-metilstiren obţinut la o trecere a materiei prime



$$\underset{120}{\overset{84}{C_6H_5-C_3H_7}} \xrightarrow[-H_2]{} \underset{118}{\overset{y}{C_6H_5-C_3H_5}} \quad y = \frac{118 \cdot 84}{120} = 82{,}6 \text{ t};$$

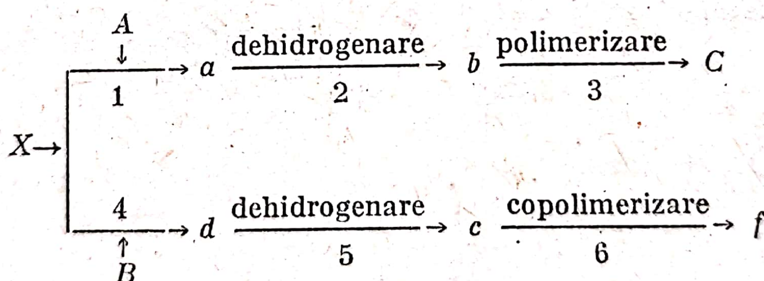
$$m = \frac{100 \cdot 82{,}6}{98} = 84{,}28 \text{ t } 98\%.$$

b) Se calculează randamentul la o trecere, faţă de materia primă transformată

$$\% = \frac{\text{materia primă transformată în produs util}}{\text{materie primă transformată}} 100$$

$$\% = \frac{84}{96} \cdot 100 = 87{,}5\%.$$

4. Într-un combinat chimic se obţin doi compuşi macromoleculari de mare importanţă printr-o serie de procese tehnologice, ca în schema de mai jos :



Cîteva date referitoare la compoziţia hidrocarburilor *X*, *A* şi *B* care se folosesc ca materii prime de fabricaţie ale compuşilor macromoleculari, sînt trecute în următorul tabel :

Nr. crt.	Hidrocarbura	Masa moleculară	Compoziţie
1	*X*	78	7,7% H
2	*A*	28	C : H = 6 : 1
3	*B*	42	(raport de masă)

a) Să se deducă formulele acestor hidrocarburi și să se completeze următorul tabel:

Nr. crt.	Hidrocarbura	Formula	Denumirea
1	*X*		
2	*A*		
3	*B*		

b) Să se propună cîte o posibilitate de obținere a hidrocarburilor *X*, *A*, *B*.

2. a) Să se reprezinte prin ecuații chimice procesele (1), (2) și (3) din schemă.

b) Cunoscîndu-se $\rho X = 0{,}9$ g/ml să se calculeze cantitatea de substanță *A*, necesară a reacționa cu 1 500 l *X*.

c) Care este masa moleculară a polimerului *C* dacă gradul de polimerizare este 10 000.

3. Cunoscîndu-se că se obține un copolimer butadienic se cere:

a) Să se reprezinte prin ecuații chimice, procesele (4), (5) și (6) ale schemei.

b) Dacă se pornește de la 6 720 m³ *B* să se afle care este cantitatea de butadienă necesară obținerii unui copolimer care să conțină 70% butadienă.

Soluție:

1. a) $X = CxHy$; 7,7% H; 100 − 7,7 = 92,3% C.

Din raportul compoziției procentuale și masei atomice se află numărul de atomi de carbon sau hidrogen

$$\frac{92{,}3}{12} = 7{,}7 \qquad \frac{7{,}7}{1} = 7{,}7$$

$$x : y = 7{,}7 : 7{,}7 = 1 : 1.$$

Formula moleculară va fi de forma:

$$X = (CH)_n \qquad n = \frac{Mx}{13} = \frac{78}{13} = 6.$$

Deci $X = C_6H_6$ (benzen).

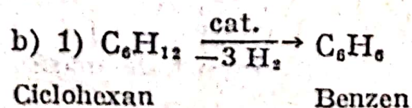
2. 3) $A = B = CxHy$; $x : y = \frac{6}{12} = \frac{1}{1} = \frac{1}{2} : 1 = 1 : 2$

$$A = B = (CH_2)_n \qquad n = \frac{M_A}{M_{CH_2}} = \frac{28}{14} = 2$$

Deci $A = C_2H_4$ (etenă)

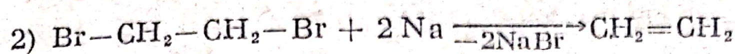
$$n = \frac{M_B}{M_{CH_2}} = \frac{42}{14} = 3$$

Deci $B = C_3H_6$ (propenă)

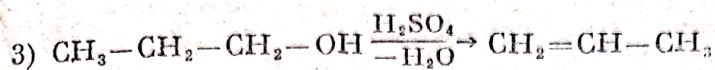


b) 1) $C_6H_{12} \xrightarrow[-3\,H_2]{cat.} C_6H_6$

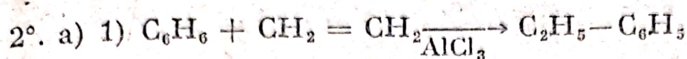
Ciclohexan Benzen



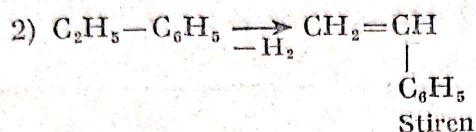
2) $Br-CH_2-CH_2-Br + 2Na \xrightarrow[-2NaBr]{} CH_2=CH_2$



3) $CH_3-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4} CH_2=CH-CH_3$

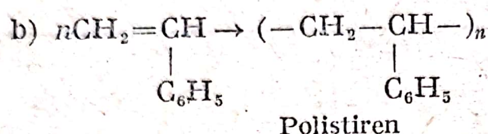


2°. a) 1) $C_6H_6 + CH_2=CH_2 \xrightarrow[AlCl_3]{} C_2H_5-C_6H_5$



2) $C_2H_5-C_6H_5 \xrightarrow[-H_2]{} CH_2=CH(C_6H_5)$

Stiren



b) $nCH_2=CH(C_6H_5) \rightarrow (-CH_2-CH(C_6H_5)-)_n$

Polistiren

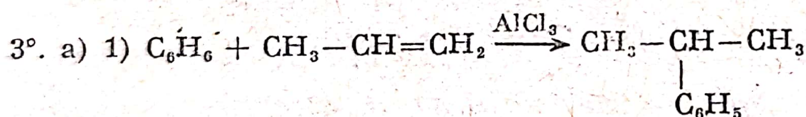
b) $\rho = \frac{m}{V}$; $m = 1\,560 \cdot 0{,}9 = 1\,404$ kg C_6H_6

78 kg C_6H_6 . . . . 28 kg C_2H_2

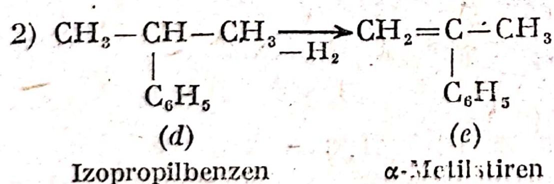
1 560·0,9 x

$x = 504$ kg C_2H_2

c) $M_{polistiren} = nM_{stiren} = 10\,000 \cdot 104 = 1\,040\,000$

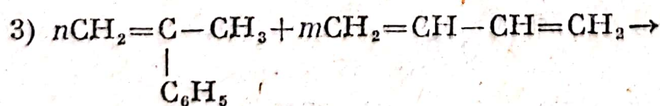


3°. a) 1) $C_6H_6 + CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{AlCl_3} CH_3-CH(C_6H_5)-CH_3$

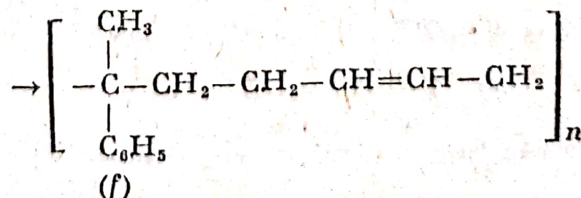


2) $CH_3-CH(C_6H_5)-CH_3 \xrightarrow[-H_2]{} CH_2=C(C_6H_5)-CH_3$

(d) Izopropilbenzen; (e) α-Metilstiren



3) $nCH_2=C(C_6H_5)-CH_3 + mCH_2=CH-CH=CH_2 \rightarrow$



$\rightarrow \left[-C(CH_3)(C_6H_5)-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2 \right]_n$

(f)

Cauciuc butadien-α-metilstirenic

b) 22,4 m^3 propenă — 1 kmol α-metilstiren = 118 kg

6 720 x

x = 35 400 kg α-metilstiren

100 kg cauciuc conţine 70 kg butadienă şi 30 kg α-metilstiren

$y = 300 \cdot 118$

y = 82 600 kg butadienă

Nr. crt.	Hidrocarbura	Formula	Denumirea
1	*X*	C_6H_5	Benzen
2	*A*	C_2H_4	Etena
3	*B*	C_3H_6	Propena

5. Un monomer *G* folosit în reacţiile de polimerizare poate fi obţinut în felul următor: din carbon şi CaO se obţine o substanţă *A* care cu apă se transformă într-o substanţă *B*, iar aceasta adiţionează apă în prezenţa unui catalizator formînd un compus *C* nestabil, care trece în compusul tautomer *D*. Prin dimerizarea lui *D* se obţine *E*, care prin hidrogenare trece în substanţa *F*. Prin deshidratarea lui *F* se obţine *G*.

a. Să se indice formulele de structură ale compuşilor *A*, *B*, *C*,...*G*.

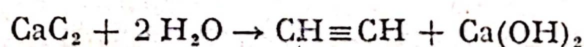
b. Să se formuleze două structuri posibile ale polimerilor care se obţin din substanţa *G*.

Soluţie:

a)

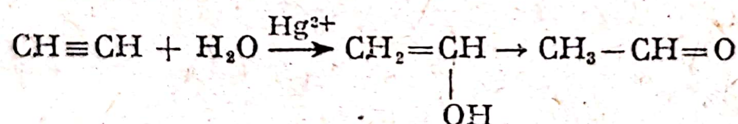
$$CaO + 3C \rightarrow CaC_2 + CO$$

Compusul *A* = CaC_2



$$CaC_2 + 2\,H_2O \rightarrow CH{\equiv}CH + Ca(OH)_2$$

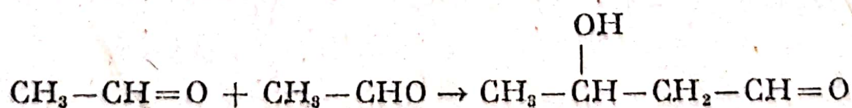
Compusul *B* = $CH{\equiv}CH$



$$CH{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{Hg^{2+}} CH_2{=}\underset{\displaystyle |\atop \displaystyle OH}{CH} \rightarrow CH_3{-}CH{=}O$$

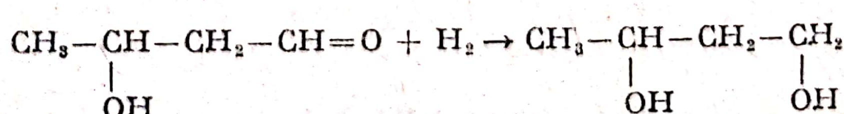
Compusul *C* $CH_2{=}\underset{\displaystyle |\atop \displaystyle OH}{CH}$

Compusul *D* = $CH_3{-}CH{=}O$

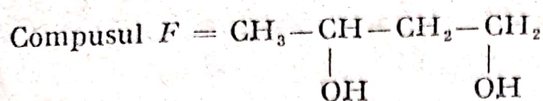


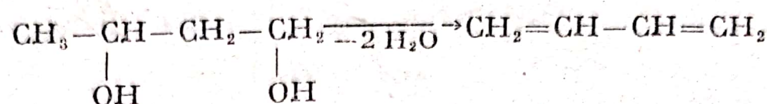
$$CH_3{-}CH{=}O + CH_3{-}CHO \rightarrow CH_3{-}\overset{\displaystyle OH\atop \displaystyle |}{CH}{-}CH_2{-}CH{=}O$$

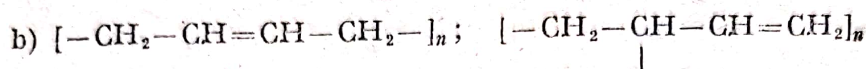
Compusul *E* = $CH_3{-}\underset{\displaystyle |\atop \displaystyle OH}{CH}{-}CH_2{-}CH{=}O$



$$CH_3{-}\underset{\displaystyle |\atop \displaystyle OH}{CH}{-}CH_2{-}CH{=}O + H_2 \rightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle |\atop \displaystyle OH}{CH}{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle |\atop \displaystyle OH}{CH_2}$$







2.6. CAUCIUCUL NATURAL

Din punct de vedere chimic este un poliizopren cu formula brută $(C_5H_8)_n$ $n = 1\,000 - 5\,000$.

Stare naturală. Se găsește în sucul lăptos (latex) al unor arbori tropicali de tipul Heveea brasiliensis, Ficus elastica și în rădăcinile unor plante de genul păpădiei, coc-, crîm- și tau-saghîz.

Extragerea din latex se face prin adăugare de acid acetic sau acid formic și centrifugare rezultînd o masă albă transparentă numită crep.

Prin încălzire în aer la temperaturi ridicate se înmoaie, iar la temperaturi scăzute sub 0°C devine rigid.

Este insolubil în apă, solubil în CS_2, benzină și benzen.

Elasticitatea mare a cauciucului natural se datorează încolăcirii macromoleculelor ce iau formă de spirale neregulate sau ghemuri. Flexibilitatea mare a macromoleculelor este rezultatul rotației libere în jurul legăturilor simple C—C.

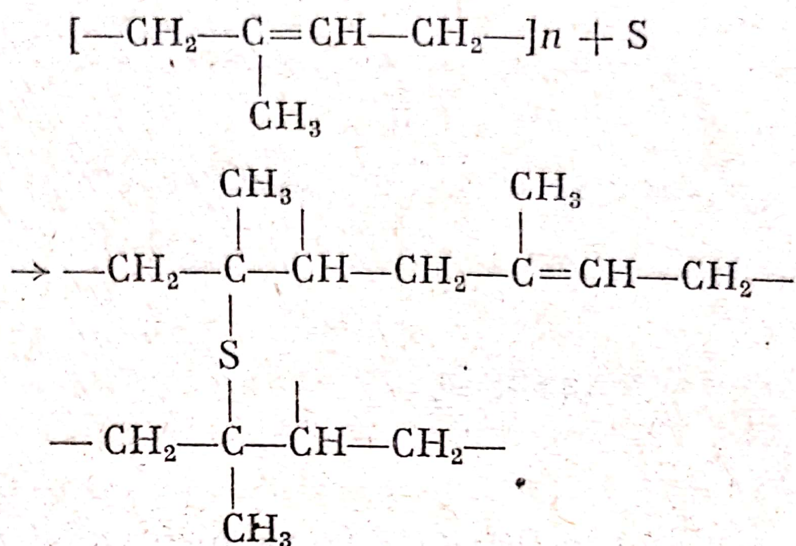
Avînd macromolecule filiforme este plastic, întins peste o anumită limită, el nu mai revine la forma și dimensiunea inițială. Macromoleculele care nu sînt unite între ele decît prin forțe de atracție slabe se deplasează unele față de altele.

Plasticitatea crește cu temperatura.

Pentru a putea fi utilizat, cauciucul este supus unei transformări chimice numită vulcanizare. Prin vulcanizare elasticitatea cauciucului rămîne neschimbată, plasticitatea însă dispare.

Vulcanizarea cauciucului constă în amestecarea lui cu 1% sulf la 140°C.

În aceste condiții sulful reacționează cu macromoleculele de cauciuc unindu-le din loc în loc prin atomi de sulf legați covalent.

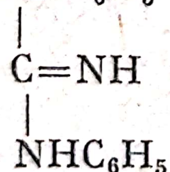


În acest fel macromoleculele de cauciuc nu se mai pot deplasa unele în raport cu altele, dar se pot încolăci, îndrepta și întinde ceea ce determină elasticitatea.

În afară de sulf, se încorporează în cauciuc, înainte de vulcanizare și alte substanțe ca acceleratori de vulcanizare și o serie de materiale inerte.

Agenții de vulcanizare nu depășesc 3% și pot fi : S, S_2Cl_2, Se, peroxid de benzoil. Cel mai folosit este sulful.

Acceleratorii de vulcanizare adăugați în cantități mici 0,3—1% micșorează timpul și temperatura de vulcanizare, li se permite să se lucreze cu cantități mici de sulf și asigură înglobarea sa cantitativă în reacție. Ca acceleratori se folosesc : NaOH, Na_2CO_3, PbO, difenil guanidina



Activatorii ca ZnO, MgO, $(C_{17}H_{35}COO)_2Zn$ (stearat de zinc) măresc activitatea acceleratorilor.

Plastifianții ca : bitum, parafină, gudroane, uleiuri vegetale, minerale, dibutilftalat măresc plasticitatea cauciucului.

Antioxidanții ca : fenoli și amine evită fenomenul de îmbătrînire datorită oxidării.

Ingredienții se adaugă sub formă de praf pentru a micșora costul obiectului confecționat.

Ingredienţii pot fi inerţi, cu rol de umplutură ca : barita, creta, bauxita, talcul, caolinul, şi activi ce măresc rezistenţa cauciucului la eforturi mecanice ca negrul de fum (C), $MgCO_3$, ZnO, SiO_2.

Colorarea se face cu pigmenţi anorganici sau coloranţi organici care prezintă avantajul că în cantităţi mici dau culori intense.

Pentru mărirea rezistenţei şi micşorarea conductibilităţii termice a unor obiecte de cauciuc, anvelope, furtunuri se introduc în amestecul de cauciuc înainte de vulcanizare ţesături de in, bumbac sau fire sintetice.

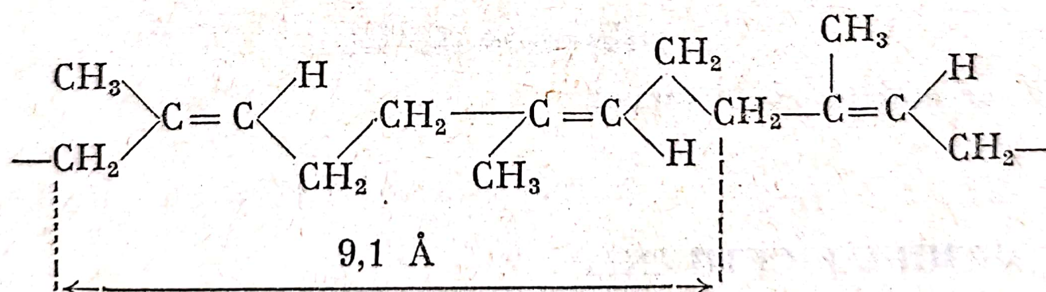
Amestecarea se execută pe valţuri sau malaxoare capsulate. Valţurile sînt formate din doi cilindri de fontă aşezaţi orizontal şi care se învîrtesc în sens invers cu viteze diferite sau egale.

Cilindrii sînt prevăzuţi cu un dispozitiv care asigură răcirea prin circulaţie internă de apă (pentru a nu fi atinsă temperatura de vulcanizare sau încălzirea prin circulaţie cu abur).

Spre deosebire de valţ unde amestecarea se datoreşte frecării, la malaxorul capsulat amestecarea se realizează prin frecare şi apăsarea materialului.

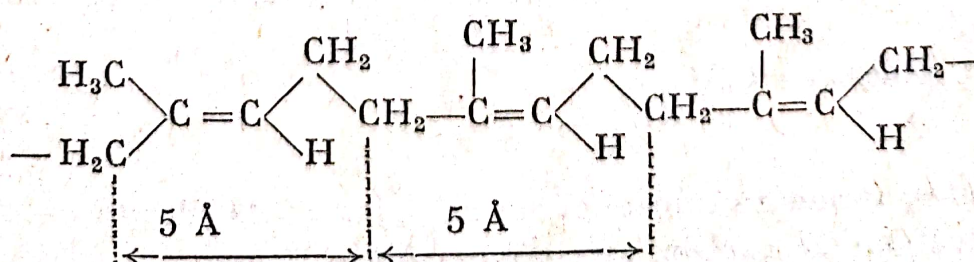
La producţii mari se foloseşte malaxorul capsulat pentru că reduce timpul de lucru, are capacitate mare de producţie, evită împrăştierea pulberilor şi pericolul de accidente este redus.

În cauciucul natural dublele legături au structură *cis* în raport cu catena principală.



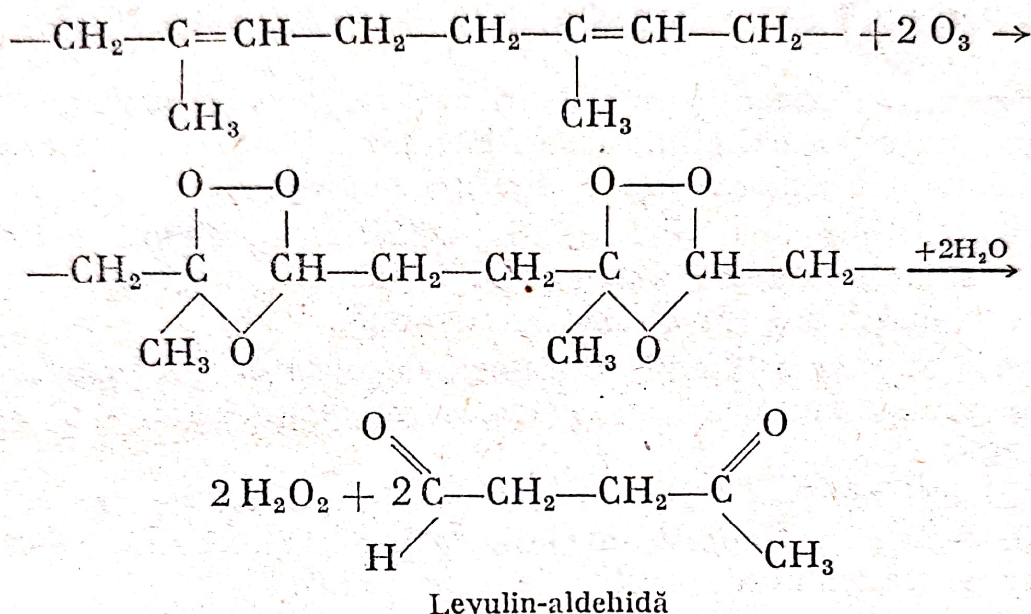
Macromolecula este compusă din unităţi identice între ele, cu o lungime de 9,1 Å.

O altă formă posibilă este structura *trans* a legăturilor duble :



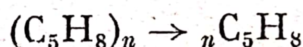
Această formă găsită în frunzele unor plante tropicale, numită gutapercă este mai puțin elastică. Macromolecula de gutapercă este construită din unități structurale cu lungimea de 5 Å.

Prezența dublelor legături în molecula cauciucului natural a fost pusă în evidență prin oxidare cu O_3 rezultînd o ozonidă care la hidroliză formează o singură substanță levulin-aldehidă :



Levulin-aldehidă

Prin încălzire la temperatură ridicată trece în izopren



$$(C_5H_8)_n \rightarrow {}_nC_5H_8$$

Cauciuc sintetic (vezi diene).

2.7. ALCHINE (ACETILENE)

Definiție. Sînt hidrocarburi aciclice nesaturate care conțin o triplă legătură între doi atomi de carbon, restul atomilor fiind legați prin legături σ.

Formula generală : C_nH_{2n-2}

$$n = 2,\ 3,\ 4,\ 5,\ \ldots$$

Numele lor se formează înlocuind sufixul „an“ de la alcanii cu același număr de atomi de carbon, cu sufixul „ină“.

Exemplu : $CH \equiv CH$ Etină (Acetilenă)

$CH \equiv C—CH_3$ Propină (Metilacetilenă)

$CH \equiv C—CH_2—CH_3$ 1-Butină

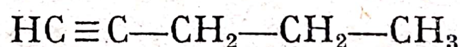
$CH_3—C \equiv C—CH_3$ 2-Butină

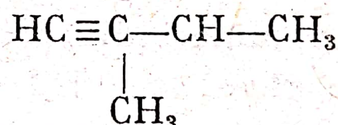
Structură. Atomul de carbon implicat în tripla legătură este hibridizat *sp* avînd configurația digonală cu unghiul între legături de 180°. La acetilenă, $H—C \equiv C—H$ cei patru atomi sînt coliniari. Distanța între atomii de carbon triplu legați este 1,21 Å.

Tripla legătură cuprinde o legătură σ și două legături π.

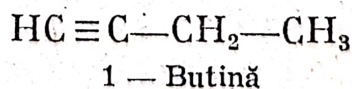
Carbonul hibridizat *sp* din acetilene conține o proporție mai mare de orbital *s* (1/2), decît atunci cînd este hibridizat sp^2 (1/3 orbital *s*) sau sp^3 (1/4 orbital *s*). Orbitalul 2*s*, fiind de energie mai joasă decît orbitalii 2*p*, carbonul hibridizat *sp* reține mai strîns electronii săi, este mai negativ decît în starea de hibridizare sp^2 și sp^3 ; în consecință, protonul este cedat mai ușor, legătura C—H din acetilene este mai acidă decît aceea din alchene și din alcani.

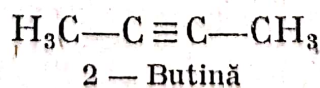
Tipuri de izomeri. a) Izomeri de catenă apar de la hidrocarbura cu 5 atomi de carbon (pentină) :



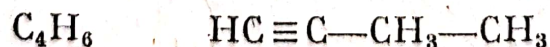


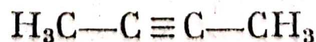
b) Izomeri de poziție apar de la butină

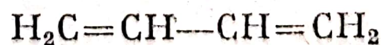




c) Izomeri de funcțiune cu dienele

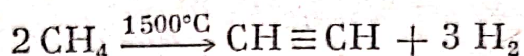






Preparare : Dintre alchine primul termen C_2H_2 (acetilena) este cel mai mult folosită în industrie.

1) Se obţine din metan prin piroliză :



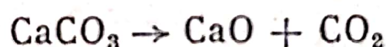
$$2\,CH_4 \xrightarrow{1500^\circ C} CH\equiv CH + 3\,H_2$$

temperatura necesară acestei reacţii se poate obţine industrial prin două procedee : procedeul cu arc electric şi procedeul arderii incomplete ;

— în procedeul cu arc electric CH_4 se trece între doi electrozi metalici alimentaţi cu curent continuu. Deoarece la temperaturi înalte acetilena se descompune în elemente, gazul trebuie răcit repede după trecerea prin arcul electric. Răcirea se realizează cu o ploaie de apă. Acest procedeu se aplică la noi la Combinatul Chimic de la Borzeşti ;

— în procedeul arderii incomplete temperatura înaltă se realizează prin arderea unei părţi din metan, în arzătoare de tip special. Metanul rămas neoxidat se transformă în acetilenă conform aceleiaşi reacţii.

2) Hidroliza acetilurii de calciu CaC_2 (carbid, denumirea tehnică). La rîndul său CaC_2 se obţine în cuptor electric la 2 500°C din cărbune de lemn sau cocs şi var nestins.



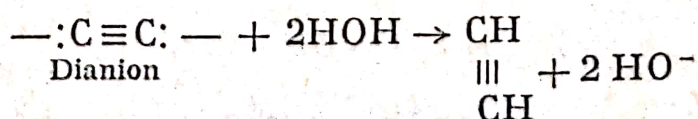
$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

$$CaO + 3\,C \rightarrow CaC_2 + CO$$

Cuptorul se alimentează continuu prin partea superioară cu var şi cărbune. Se utilizează fie electrozi masivi de cărbune care se coboară în cuptor pe măsură ce se consumă, fie electrozi care se formează direct în cuptor. Aceştia sînt formaţi din tuburi de tablă umplute cu o pastă de bitum şi cocs. Tuburile se coboară progresiv în cuptor şi pe măsură ce se încălzesc la temperatură ridicată pasta se transformă în electrodul de cărbune. CaC_2 topită se acumulează la partea inferioară a cuptorului. Este o masă cenuşie cristalină dură ce hidrolizează uşor în apă :

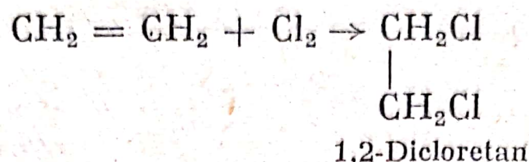
$$CaC_2 + 2\,HOH \rightarrow HC\equiv CH + Ca(OH)_2$$

Bilanţul ionic al reacţiei cuprinde :



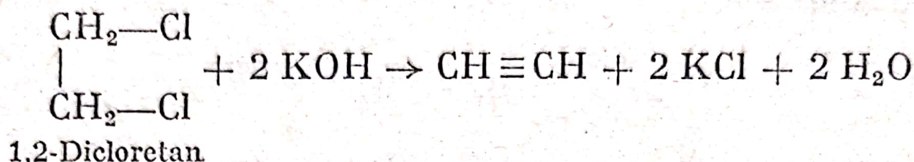
$$\underset{\text{Dianion}}{-:C\equiv C:-} + 2HOH \rightarrow \begin{matrix} CH \\ ||| \\ CH \end{matrix} + 2\,HO^-$$

3) Din derivați dihalogenați tratați cu KOH în soluție alcoolică



$$CH_2=CH_2+Cl_2\rightarrow CH_2Cl-CH_2Cl$$

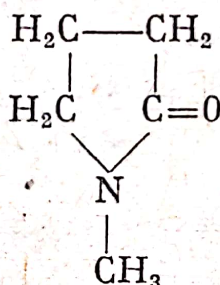
1,2-Dicloretan



$$CH_2Cl-CH_2Cl+2\,KOH\rightarrow CH\equiv CH+2\,KCl+2\,H_2O$$

1,2-Dicloretan

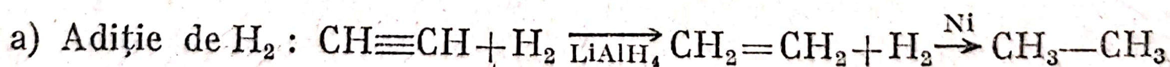
Proprietăți fizice. În condiții normale, alchinele cu C_2—C_4 atomi de carbon sînt gaze, cele cu C_5—C_{14} atomi de carbon sînt lichide, iar cele superioare sînt solide. Punctele de fierbere sînt mai mari decît cele ale alcanilor și alchenelor cu același număr de atomi de carbon. Solubilitatea alchinelor în apă este mai mare decît a celorlalte hidrocarburi. De exemplu un volum de apă la temperatura și presiunea obișnuită dizolvă un volum de acetilenă. Solubilitatea în apă crește odată cu creșterea presiunii. Acetilena se dizolvă ușor în N-Metilpirolidonă



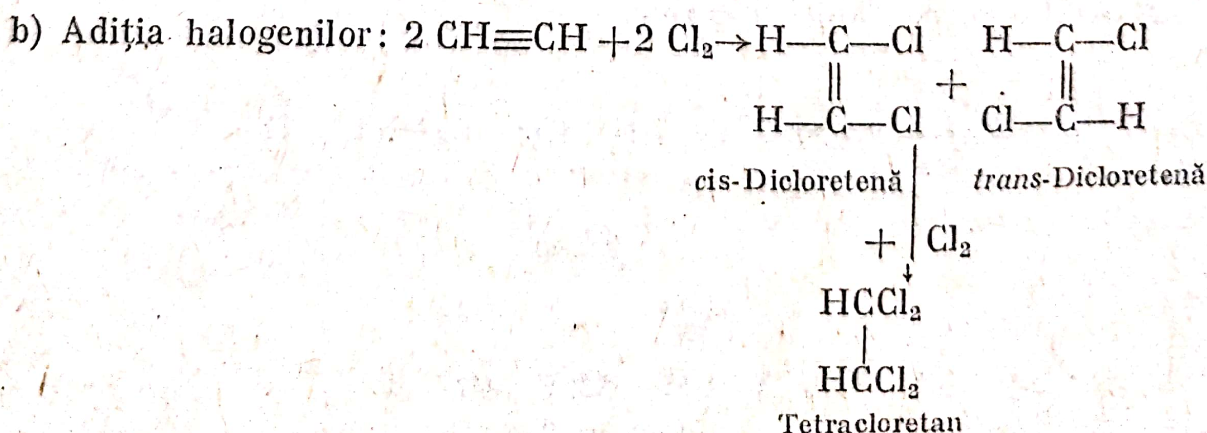
Proprietăți chimice

1. Reacții de adiție

Folosind catalizatori specifici se obțin derivați ai alchenelor, fără catalizatori se obțin derivați tetrasubstituiți ai alcanilor.



a) Adiție de H_2: $CH\equiv CH+H_2\xrightarrow{LiAlH_4}CH_2=CH_2+H_2\xrightarrow{Ni}CH_3-CH_3$



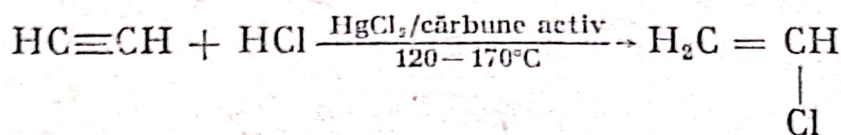
b) Adiția halogenilor: $2\,CH\equiv CH+2\,Cl_2\rightarrow$ H—C—Cl / H—C—Cl (cis-Dicloretenă) + H—C—Cl / Cl—C—H (*trans*-Dicloretenă)

$+\,Cl_2\downarrow$

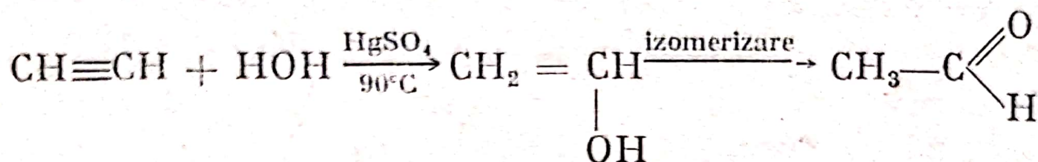
$HCCl_2-HCCl_2$

Tetracloretan

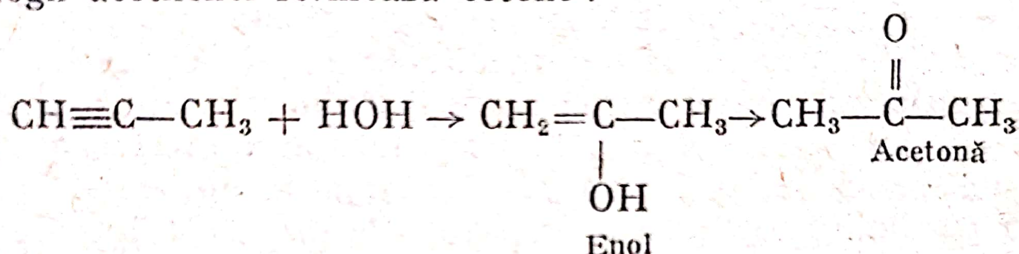
c) Adiţie de HCl:



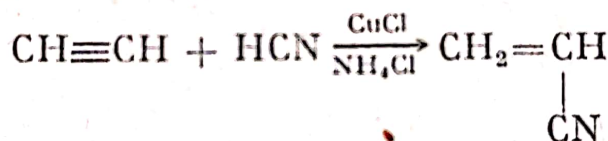
d) Adiţia apei



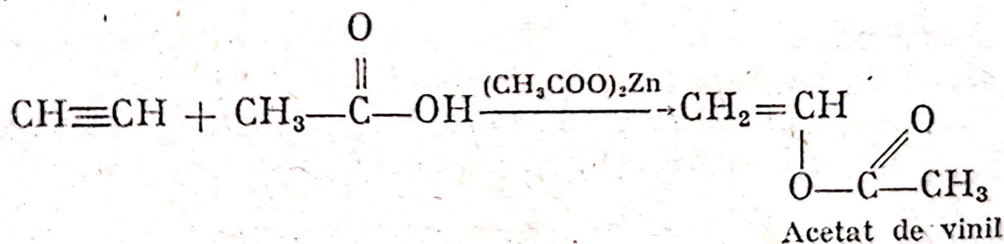
Omologii acetilenei formează cetone:



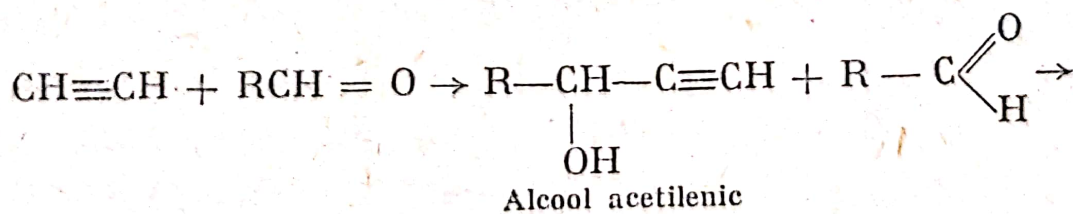
e) Adiţie de HCN

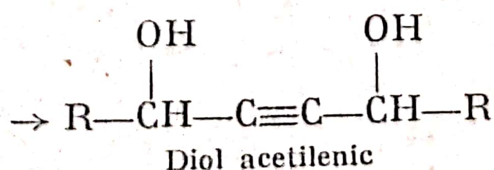


f) Adiţie de $CH_3—COOH$



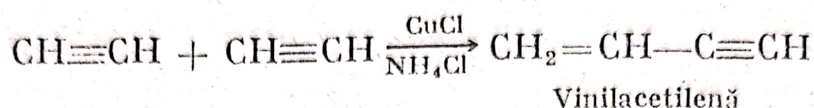
g) Adiţie la aldehide şi cetone





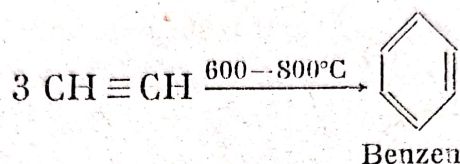
2. Reacţii de polimerizare

a) liniară



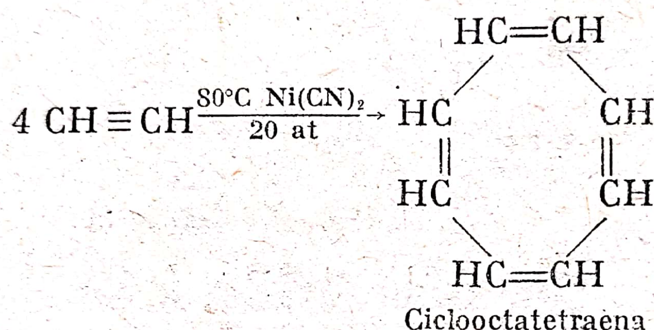
$$CH{\equiv}CH + CH{\equiv}CH \xrightarrow[NH_4Cl]{CuCl} \underset{\text{Vinilacetilenă}}{CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH}$$

b) ciclică



$$3\,CH{\equiv}CH \xrightarrow{600-800°C} C_6H_6$$

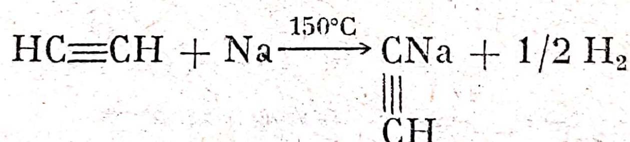
Benzen



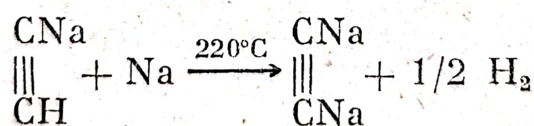
$$4\,CH{\equiv}CH \xrightarrow[20\ at]{80°C\ Ni(CN)_2} C_8H_8$$

Ciclooctatetraena

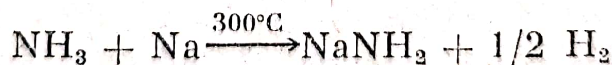
3. Reacţii de substituţie cu metale



$$HC{\equiv}CH + Na \xrightarrow{150°C} CNa{\equiv}CH + 1/2\ H_2$$



$$CNa{\equiv}CH + Na \xrightarrow{220°C} CNa{\equiv}CNa + 1/2\ H_2$$



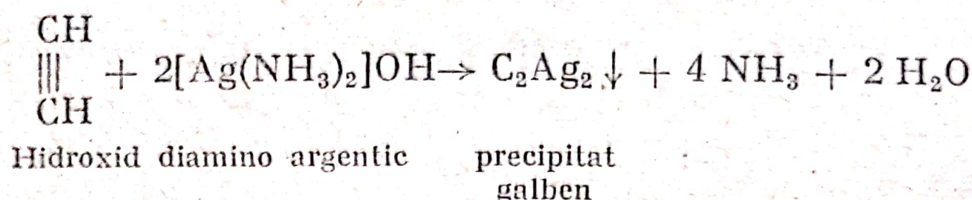
$$NH_3 + Na \xrightarrow{300°C} NaNH_2 + 1/2\ H_2$$

$$NaNH_2 + HC{\equiv}C{-}R \rightarrow R{-}C{\equiv}CNa \xrightarrow{CH_3I} R{-}C{\equiv}C{-}CH_3 + NaI$$

Cu metale alcaline, alchinele care conţin tripla legătură la carbon marginal formează acetiluri ionice stabile la temperatură ridicată instabile în apă pentru că hidrolizează

$$Na^+C{\equiv}CNa^+ + 2\,HOH \rightarrow CH{\equiv}CH + 2\,NaOH$$

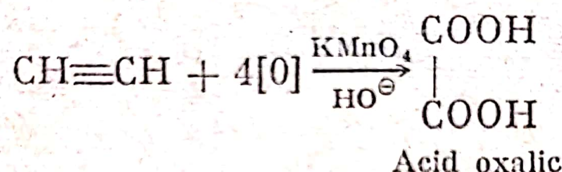
Cu metale tranziționale formează acetiluri explozive la cald și stabile în mediu apos :

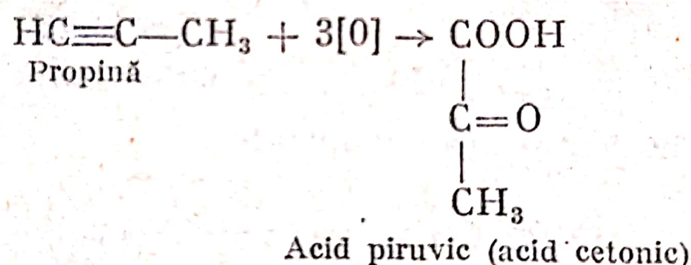


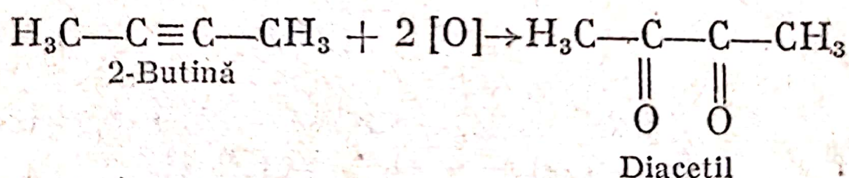
Similar se obține Cu_2C_2 precipitat roșu violet. Pe această cale se identifică urmele de acetilenă în amestecuri de gaze. Regenerarea acetilenei din C_2Ag_2 sau Cu_2C se face în prezență de acizi minerali tari.

4. Reacția de oxidare

Oxidarea cu reactiv Bayer

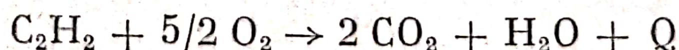






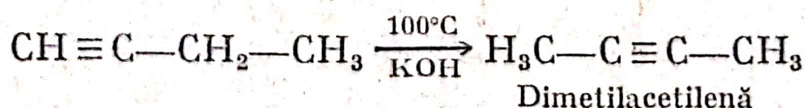
5. Reacția de ardere

Arderea acetilenei în oxigen dezvoltă o temperatură ce depășește 2 500°C, reacție folosită în suflătorul oxiacetilenic necesar tăierii și sudării metalelor :

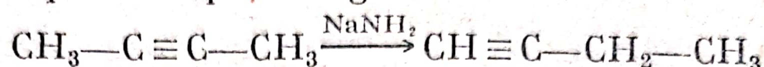


6. Reacția de izomerizare

Alchinele cu grupă acetilenică marginală prin încălzire cu KOH trec în dialchil acetilene :



iar în prezență de $NaNH_2$ izomerizarea se face în sens invers, tripla legătură fiind deplasată spre marginea catenei.



$$CH_3—C\equiv C—CH_3 \xrightarrow{NaNH_2} CH\equiv C—CH_2—CH_3$$

Probleme

1. Să se identifice următoarele hidrocarburi:

a) C_nH_{3n-4} știind că este o alchină.

b) C_nH_{3n-5} știind că este o alchină.

c) C_nH_{4n-10} știind că este un alcan.

d) C_nH_{4n-6} știind că este o alchină.

e) C_nH_{7n-27} știind că este o alchină.

Soluție:

Formula generală pentru alchine: C_nH_{2n-2}.

Numărul de atomi de hidrogen din formulele indicate trebuie să fie egal cu cel corespunzător formulei:

$3n - 2 = 2n - 2$; $n = 2$ adică $CH\equiv CH$

$3n - 5 = 2n - 2$; $n = 3$ C_3H_4 adică $CH_3-C\equiv CH$ Propina

$4n - 2 = 2n - 2$; $n = 2$ C_2H_2 $CH\equiv CH$ Acetilena

$7n-12 = 2n - 2$; $n = 5$ C_5H_8

La fel se procedează pentru alchene cu formula C_nH_{2n}

$3n - 2 = 2n$; $n = 2$; C_2H_4 $CH_2{=}CH_2$ Etena

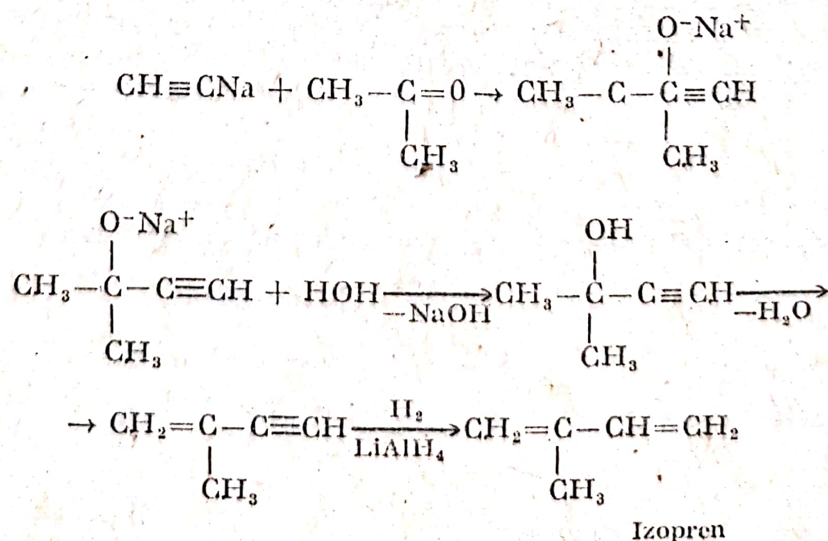
Pentru alcani C_nH_{2n+2}

$4n - 10 = 2n + 2$

$n = 6$ C_6H_{14}; $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ Hexan

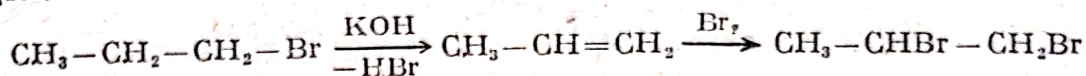
2. Să se arate care va fi compusul organic folosit în industria cauciucului obținut din acetilură monosodică și acetonă?

Soluție:

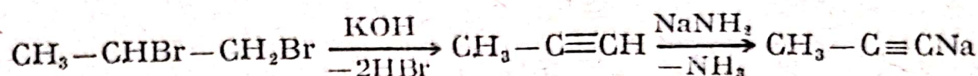


3. Să se prepare 2-hexina din bromură de propil.

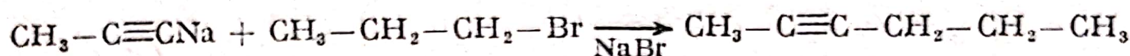
Soluție :



$$CH_3-CH_2-CH_2-Br \xrightarrow[-HBr]{KOH} CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{Br_2} CH_3-CHBr-CH_2Br$$

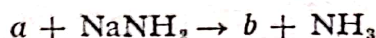


$$CH_3-CHBr-CH_2Br \xrightarrow[-2HBr]{KOH} CH_3-C\equiv CH \xrightarrow[-NH_3]{NaNH_2} CH_3-C\equiv CNa$$

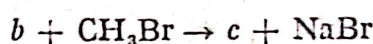


$$CH_3-C\equiv CNa + CH_3-CH_2-CH_2-Br \xrightarrow[NaBr]{} CH_3-C\equiv C-CH_2-CH_2-CH_3$$

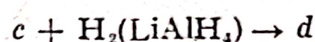
4. Să se înlocuiască literele *a, b, c, d* cu formulele compușilor corespunzători :



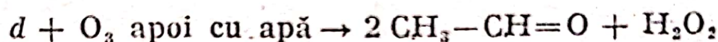
$$a + NaNH_2 \rightarrow b + NH_3$$



$$b + CH_3Br \rightarrow c + NaBr$$



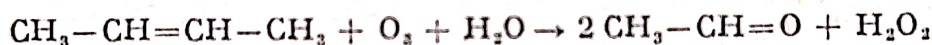
$$c + H_2(LiAlH_4) \rightarrow d$$



$$d + O_3 \text{ apoi cu apă} \rightarrow 2\,CH_3-CH=O + H_2O_2$$

Soluție :

Compusul *d*, este o alchenă simetrică și conține patru atomi de carbon :

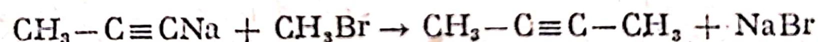


$$CH_3-CH=CH-CH_3 + O_3 + H_2O \rightarrow 2\,CH_3-CH=O + H_2O_2$$

Compusul *c* este 2-butina :

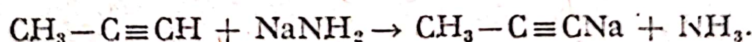
$$CH_3-C\equiv C-CH_3 + H_2 \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3-CH=CH-CH_3$$

Compusul *b* este o acetilură cu trei atomi de carbon :



$$CH_3-C\equiv CNa + CH_3Br \rightarrow CH_3-C\equiv C-CH_3 + NaBr$$

Compusul *a*, este propina :



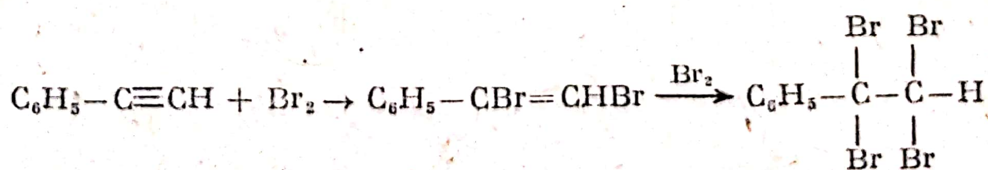
$$CH_3-C\equiv CH + NaNH_2 \rightarrow CH_3-C\equiv CNa + NH_3.$$

5. Să se stabilească structura combinației C_8H_6 dacă se cunoaște că ea decolorează apa de brom, reacționează cu o soluție amoniacală de azotat de argint, care adiționează hidrogen formînd compusul C_8H_8O. La fierbere cu $KMnO_4$ în soluție acidă a compusului $C_8H_{10}O$ se obține $C_7H_6O_2$. Substanța de la care s-a plecat adiționează ușor hidrogen formînd compusul C_8H_{10}. Să se scrie toate transformările enumerate mai sus, ale substanțelor menționate.

Soluție :

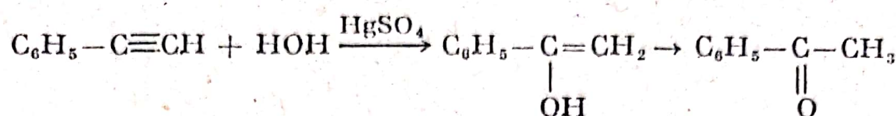
Substanța cu proprietățile amintite este o alchină cu structura :

$$C_6H_5-C\equiv CH \quad \text{— Fenilacetilena}$$

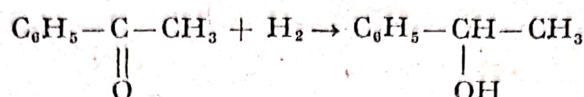


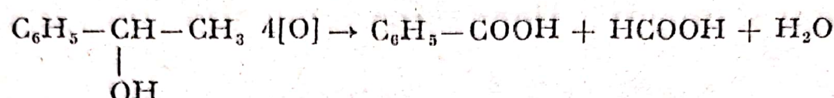
$$C_6H_5-C\equiv CH + Br_2 \rightarrow C_6H_5-CBr=CHBr \xrightarrow{Br_2} C_6H_5-CBr_2-CBr_2-H$$

Feniltetrabrometan



Acetofenona



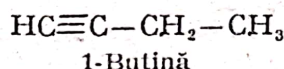


Acid benzoic

6. Să se stabilească structura combinației C_4H_6, care adiționează patru atomi de brom, cu clorura cuproasă dă un precipitat roșu violet, iar cu soluția amoniacală de azotat de argint dă un precipitat galben.

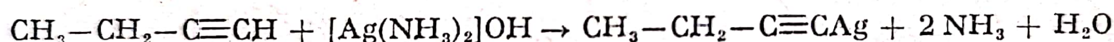
Soluție :

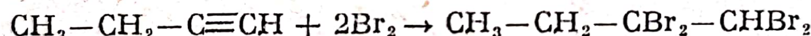
Hidrocarbura cu formula C_4H_6 este o alchină cu tripla legătură la carbon marginal ce corespunde formulei C_nH_{2n-2} :



1-Butină

$CH_3-C\equiv C-CH_3$ 2-butină nu poate să fie pentru că nu conține nici un atom de hidrogen acid capabil să fie înlocuit de atomi ai metalelor să formeze acetiluri :





7. Se dau trei hidrocarburi gazoase *A*, *B*, *C*. Hidrocarbura *B* se poate obține din *C*, iar *A* din *B*. Hidrocarbura *A* intră mai greu în reacție cu bromul în prezența luminii, dar nu decolorează apa de brom și soluția de permanganat de potasiu. Hidrocarbura *A* se descompune termic. Hidrocarbura *B* se folosește la obținerea alcoolului etilic, iar *C* pentru obținerea acidului acetic și a cauciucului sintetic. Se cere :

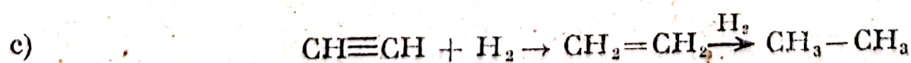
a) Care sînt cele trei hidrocarburi.
b) Să se arate cum variază punctul de fierbere la cele trei hidrocarburi.
c) Să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice descrise mai sus.

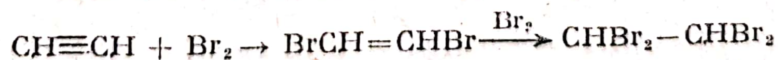
Soluție :

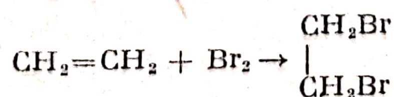
Etan Etenă Acetilenă

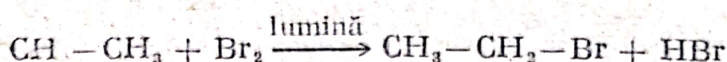
b) Punctul de fierbere scade de la etan la etenă și crește la acetilenă. Deci punctul de fierbere scade în ordinea : C_2H_2, C_2H_6, C_2H_4.

c)

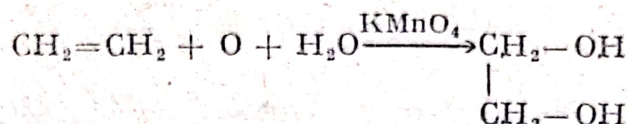




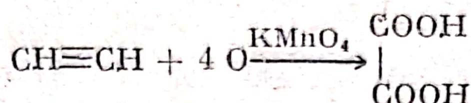




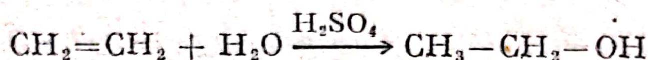
$$CH_3-CH_3 + Br_2 \xrightarrow{\text{lumină}} CH_3-CH_2-Br + HBr$$



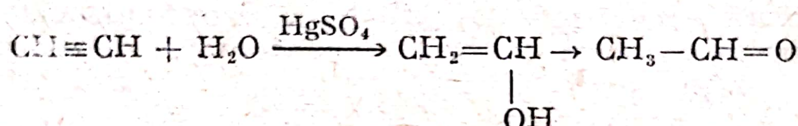
$$CH_2=CH_2 + O + H_2O \xrightarrow{KMnO_4} CH_2(OH)-CH_2(OH)$$



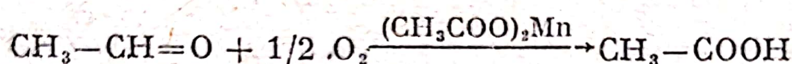
$$CH\equiv CH + 4\,O \xrightarrow{KMnO_4} COOH-COOH$$



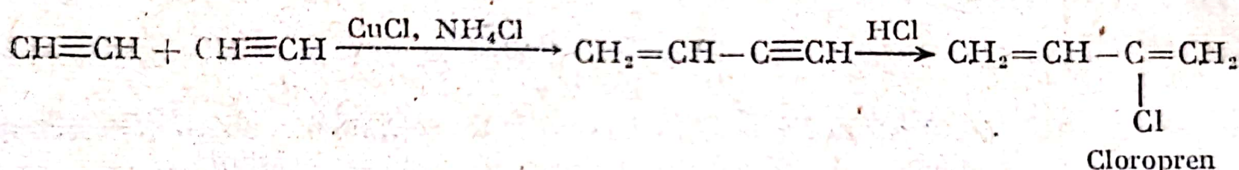
$$CH_2=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3-CH_2-OH$$



$$CH\equiv CH + H_2O \xrightarrow{HgSO_4} CH_2=CH(OH) \rightarrow CH_3-CH=O$$

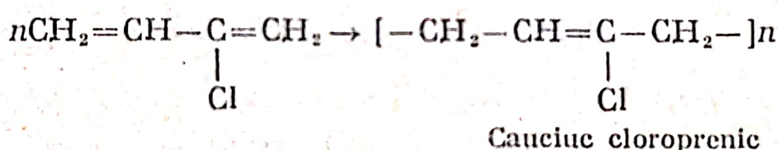


$$CH_3-CH=O + 1/2\,O_2 \xrightarrow{(CH_3COO)_2Mn} CH_3-COOH$$



$$CH\equiv CH + CH\equiv CH \xrightarrow{CuCl,\ NH_4Cl} CH_2=CH-C\equiv CH \xrightarrow{HCl} CH_2=CH-C(Cl)=CH_2$$

Cloropren



$$nCH_2=CH-C(Cl)=CH_2 \rightarrow [-CH_2-CH=C(Cl)-CH_2-]_n$$

Cauciuc cloroprenic

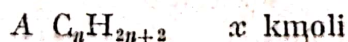
8. Se dă un amestec de trei hidrocarburi, care ocupă un volum de 273 m^3 măsurat la 100°C ; *A* — alcan ; *B* = alchenă ; *C* = alchină.

Prin arderea amestecului rezultă 986 m^3 CO_2. Știind că : — raportul molar al celor trei hidrocarburi este : 3:5 ; — raportul în greutate C:H pentru hidrocarbura *A* este 3:1 ; — hidrocarbura *C* conține un număr dublu de atomi de hidrogen față de hidrocarbura *A*, se cere :

a) Formulele celor trei hidrocarburi.

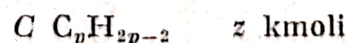
Soluție :

a) Se notează cu *x*, *y*, *z* numărul de kmoli din fiecare hidrocarbură.



A C_nH_{2n+2} x kmoli

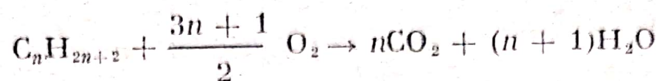
B C_mH_{2m} y kmoli



C C_pH_{2p-2} z kmoli

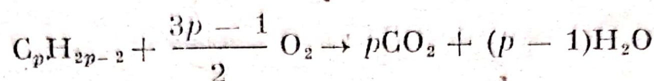
$$\frac{P \cdot V_0}{T_0} = \frac{PV}{T} \text{ dar } P_0 = P ; \quad V_0 = \frac{VT_0}{T} = \frac{273 \cdot 273}{373} = 200 \text{ m}^3.$$

Prin ardere formează :



$$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2} O_2 \rightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O$$

$$C_mH_{2m} + \frac{3m}{2} O_2 \rightarrow mCO_2 + mH_2O$$



$$C_pH_{2p-2} + \frac{3p-1}{2} O_2 \rightarrow pCO_2 + (p-1)H_2O$$

$$1)\ \frac{x}{y} = \frac{1}{3}; \qquad 2)\ \frac{x}{y} = \frac{1}{5}; \qquad 3)\ (2p-2) = 2(2n+2)$$

dar se știe că :

$\frac{12n}{2n+2} = \frac{3}{1}$ de unde $12n = 6n + 6$ și $n = 1$, adică CH_4, deci $x = 1$. Se introduce valoarea lui n în ecuația (3) și se obține :

$$(2p-2) = 2(2n+2) \text{ pentru } n = 1$$

$2p - 2 = 8$; $p = 5$ Alchina cu cinci atomi de carbon va fi pentina C_5H_8.

Din ecuația (1) rezultă că $y = 3$, iar din ecuația (2) rezultă că $z = 5$.

Pentru a găsi valoarea lui m se folosește ecuația :

1) $986 = 22{,}4(nx + my + pz)x = 1$; $y = 3$; $z = 5$.

2) $986 = 22{,}4(1 + 3\ m + 25)$, de unde $m = 6$. Deci alchena va fi C_6H_{12} hexena.

9. Se fabrică acetilenă prin procedeul cu arc electric. Din 1 000 m³ de CH_4 măsurat în condiții normale, introdus în procesul de fabricație, se obține în cuptorul electric un amestec de gaze ce conțin în volume : 20 % acetilenă, 20 % metan netransformat și restul hidrogen.

Să se determine :

a) Volumul gazelor care părăsesc cuptorul ;

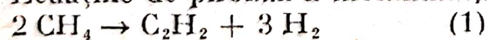
b) Ce conversie s-a obținut, la o trecere a materiei prime prin cuptor ?

c) Care este volumul de acetilenă din gaze ?

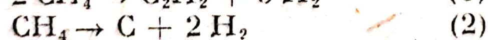
d) Ce cantitate de negru de fum se obține ?

Soluție :

Ecuațiile de piroliză a metanului, cerute de problemă sînt :



$2\,CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3\,H_2$ (1)



$CH_4 \rightarrow C + 2\,H_2$ (2)

3 volume $CH_4 \rightarrow$ 6 volume de gaze.

a) Se calculează din datele problemei volumul gazelor care părăsesc cuptorul, folosind notațiile :

x = volumul de CH_4 netransformat ;

y = volumul de gaze care părăsesc cuptorul.

$y - x$ = volumul de gaze pirolizate ; $1\,000 - x$ = volumul de metan transformat

$3 \cdot 22{,}4$ m³ CH_4 . . . . $6 \cdot 22{,}4$ m³ gaze pirolizate

$1\,000 - x$ . . . . $y - x$

$y - x = 2(1000 - x)$ (din ecuațiile (1) și (2) însumate)

$y - x = 2\,000 - 2x$; $y = 2\,000 - x$.

Volumul de CH_4 netransformat este 20 % din volumul de gaze care părăsesc cuptorul:

$$x = \frac{20}{100}(2\,000 - x)$$

$5x = 2\,000 - x$ de unde $x = 333{,}33$ m³ CH_4 netransformat.

Volumul de gaze care părăsesc cuptorul este:

$$y = 2\,000 - 333{,}33 = 1\,666{,}67 \text{ m}^3.$$

b) Se calculează conversia realizată la o trecere a materiei prime prin cuptor.

$$\text{Conversia } \% = \frac{\text{materia primă transformată}}{\text{materia primă introdusă}} \cdot 100$$

$$CH_4 \text{ introdus} = 1\,000 \text{ m}^3$$

$$CH_4 \text{ transformat} = 1\,000 - 333{,}33 = 666{,}67 \text{ m}^3$$

$$\text{Conversie } \% = \frac{666{,}6}{1\,000} 100 = 66{,}67\,\%.$$

c) Se calculează volumul de acetilenă în amestecul de gaze care părăsesc cuptorul unde acetilena reprezintă 20 %:

$$\frac{20 \cdot 1\,666{,}67}{100} = 333{,}33 \text{ m}^3\ C_2H_2.$$

d) Se calculează cantitatea de negru de fum. Volumul de hidrogen rezultat prin transformarea metanului în acetilenă este conform ecuației (1):

333,33 m³ acetilenă x

22,4 *m*³ . . . . $3 \cdot 22{,}4$ m³ H_2; unde $x = 999{,}99$ m³ H_2.

În amestecul de gaze care părăsesc cuptorul hidrogenul reprezintă:

$$100 - (20 + 20) = 60\,\%, \text{ adică}$$

$$\frac{1\,666{,}67 \cdot 60}{100} = 1\,000 \text{ m}^3\ H_2.$$

Volumul de hidrogen rezultat prin disociere va fi:

$$1\,000 \text{ m}^3 - 999{,}99 = 0{,}012 \text{ m}^3\ H_2.$$

Cantitatea de negru de fum care se depune pe pereții cuptorului este:

12 kg C . . . . $2 \cdot 22{,}4$ m³ H_2
x kg C 0,012

$$x = \frac{0{,}012 \cdot 12}{2 \cdot 22{,}4} = 0{,}006 \text{ kg}.$$

10. Un amestec gazos de CH_4, C_2H_4 și C_2H_2 la presiunea de 114 cm Hg are volumul 30 cm³. Se închide amestecul într-un eudiometru cu 80 cm³ O_2 aflați la 0°C și 114 cm Hg și este aprins cu o scînteie electrică, apoi răcit și adus la presiunea 76 cm Hg și 0°C are un volum de 85 cm³ din care 75 sînt absorbiți cu KOH și 10 cm³ sînt reținuți de fosfor.

1) Ce volum ocupă în condiții normale de temperatură și presiune CH_4, C_2H_4, C_2H_2, utilizate.

2) Care este masa apei rezultate ?

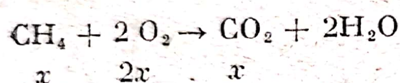
Soluție :

1) În condiții normale amestecul gazos are volumul :

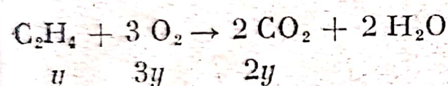
$$\frac{30 \cdot 114}{76} = 45 \text{ cm}^3$$

$$V_{O_2} = \frac{80 \cdot 114}{76} = 120 \text{ cm}^3$$

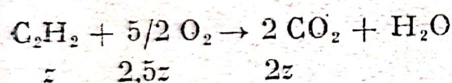
cei 45 cm³ amestec cuprind : x cm³ CH_4 ; y cm³ C_2H_4 ; z cm³ C_2H_2 :



$$\underset{x}{CH_4} + \underset{2x}{2\,O_2} \rightarrow \underset{x}{CO_2} + 2H_2O$$



$$\underset{y}{C_2H_4} + \underset{3y}{3\,O_2} \rightarrow \underset{2y}{2\,CO_2} + 2\,H_2O$$



$$\underset{z}{C_2H_2} + \underset{2,5z}{5/2\,O_2} \rightarrow \underset{2z}{2\,CO_2} + H_2O$$

$$x + y + z = 45$$
$$x = 2y + 2z = 75$$
$$2x + 3y + 2{,}5z = 120 - 10 = 110$$

Din rezolvare rezultă :

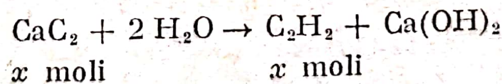
$$x = 15 \text{ ; } y = 10 \text{ ; } z = 20$$

masa apei va fi :

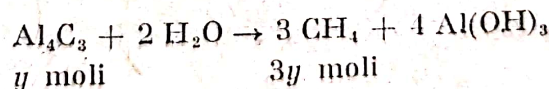
$$\frac{36 \cdot 15}{22 \cdot 400} + \frac{36 \cdot 10}{22 \cdot 400} + \frac{18 \cdot 20}{22 \cdot 400} = 0{,}056 \text{ g}$$

11. Un amestec de Al_4C_3 și CaC_2 se tratează ca apă și formează un amestec gazos a cărui densitate raportată la azot este 3/4. Care este compoziția (raportată la număr de moli) a amestecului de carburi metalice, dar compoziția amestecului gazos ?

Se notează cu x numărul de moli de CaC_2, cu y = numărul de moli de Al_4C_3 :



$$\underset{x \text{ moli}}{CaC_2} + 2\,H_2O \rightarrow \underset{x \text{ moli}}{C_2H_2} + Ca(OH)_2$$



$$\underset{y \text{ moli}}{Al_4C_3} + 2\,H_2O \rightarrow \underset{3y \text{ moli}}{3\,CH_4} + 4\,Al(OH)_3$$

masa a $3y$ moli de metan va fi $48\,y$;

$26x$ = masa în grame a acetilenei

masa a$(x + 3y)$ moli de azot va fi $28(x + 3y)$

$$\frac{26x + 48y}{28(x + 3y)} = \frac{3}{4}$$

$$(26x + 48y)4 = 28(x + 3y)3 \text{ ; } x = 3y \text{ ; } \frac{x}{y} = 3.$$

Compoziția amestecului de carburi este : 3 moli CaC_2 pentru 1 mol Al_4C_3 pentru $x=3y$ amestecul conține : 50% CH_4 și 50% C_2H_2.

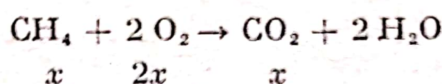
Se consideră un amestec format din metan, etenă și acetilenă. Se introduce într-un eudiometru 100 cm³ amestec și 350 cm³ oxigen. Apoi se trece o scînteie electrică și rămîn 275 cm³ de gaz din care 185 cm³ sînt absorbiți de KOH. Gazul rezidual este fixat integral de fosfor. Toate volumele gazelor sînt măsurate în condiții normale de temperatură și presiune. Să se arate care va fi compoziția procentuală în volume și densitatea în raport cu oxigenul.

Rezolvare :

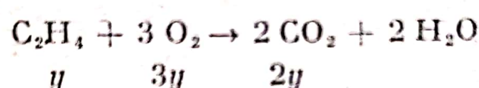
Amestecul va conține : x cm³ CH_4
y cm³ C_2H_4
z cm³ C_2H_2

de unde : $x + y + z = 100$ (1).

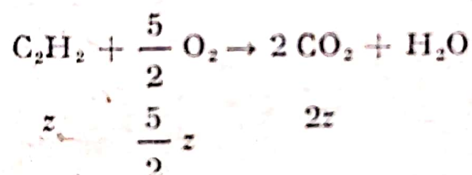
Ecuația combustiei fiecărui gaz este :



$$\underset{x}{CH_4} + \underset{2x}{2\,O_2} \rightarrow \underset{x}{CO_2} + 2\,H_2O$$



$$\underset{y}{C_2H_4} + \underset{3y}{3\,O_2} \rightarrow \underset{2y}{2\,CO_2} + 2\,H_2O$$



$$\underset{z}{C_2H_2} + \underset{\frac{5}{2}z}{\frac{5}{2}\,O_2} \rightarrow \underset{2z}{2\,CO_2} + H_2O$$

Volumul de CO_2 absorbit de KOH este dat de ecuația :

$$x + 2y + 2z = 185 \quad (2)$$

Fosforul fixează oxigenul rămas, din diferență : $275 - 185 = 90$ cm³.

Volumul de O_2 utilizat la combustibil este : $2x + 3y + \frac{5}{2}z = 260$ (3).

Din rezolvarea sistemului :

$$x + y + z = 100$$
$$x + 2y + 2z = 185$$
$$2x + 3y + 2{,}5z = 260$$

Rezultă : $x = 15$; $y = 35$; $z = 50$.

Compoziția în procente de volum va fi : 15% CH_4 ; 35 % C_2H_4 și 50% C_2H_2.

Masa molară a amestecului gazos este :

$$\left(\frac{16}{22{,}4} \times 15 + \frac{28}{22{,}4} \times 35 + \frac{26}{22{,}4} \times 50\right)\frac{22{,}4}{100} = 25{,}2 \text{ g.}$$

Densitatea în raport cu oxigenul este :

$$d = \frac{25{,}2}{32} = 0{,}787$$

12. Se consideră următoarea schemă de reacții :

$$G \xleftarrow{6} CH\equiv CH \xrightarrow{1} A \xrightarrow{CH_3I} B \xrightarrow{2} CH_3-\underset{Cl}{\overset{Cl}{C}}-CH_3$$

$$G \xrightarrow{3} H \xrightarrow{4} I \rightarrow D$$

$$B \rightarrow C$$

$$F \xleftarrow{5} D \xleftarrow{CH_3I} C$$

$$F \rightarrow H_3C-\underset{\|}{C}-CH_2-CH_3 \quad (C=O)$$

$$D \rightarrow E \rightarrow CH_3-\underset{Cl}{CH}-CH_2-CH_3$$

Se cere :

a) Să se precizeze structura și denumirea produselor *A*, *B*, *C*, *D*, *E*, *F*, *G*, *H* și *I*.
b) Să se completeze schema cu reactanții necesari pentru ecuațiile : 1, 2, 3, 4, 5 și 6.
c) Care din compușii din schemă prezintă izomeri și de ce tip.

Soluție :

a) *A* $CH\equiv CNa$ acetilenă sodată
B $CH\equiv C-CH_3$ propină
C $CH_3-C\equiv CNa$ propină sodată
D $CH_3-C\equiv C-CH_3$ 2-butina
F $CH_3-\underset{OH}{C}=CH-CH_3$ enol
E $CH_3-CH=CH-CH_3$ 2-butenă
G $CH_2=CH_2$ etenă
H CH_3-CH_2-Br brometan
I $CH\equiv C-CH_2-CH_3$ 1-butină

b) 1 este Na sau $NaNH_2$; 2 este HCl ; 3 este HBr, 4 este H_2 + catalizator **Ni** ; **5** este $H_2O + HgSO_4$; 6 este H_2 + catalizator Pb sau $LiAlH_4$.

c) Compușii *D* și *I* sînt izomeri de poziție. Compusul *E* prezintă doi izomeri geometrici : *cis*-2-butena și *trans*-2-butena.

13. Să se indice reacțiile prin care se poate obține butena din acetilenă.

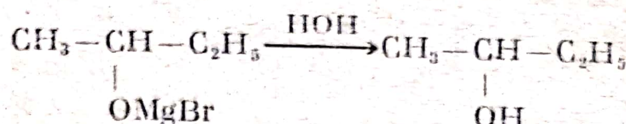
Soluție :

a) $C_2H_2 \xrightarrow{H_2O} CH_3-CH=O$

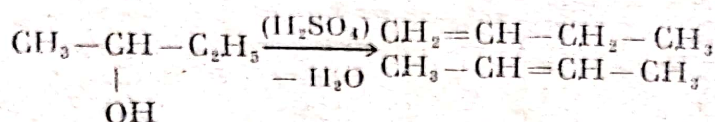
$C_2H_2 \xrightarrow{H_2} C_2H_4$

$C_2H_4 \xrightarrow{HBr} C_2H_5Br \xrightarrow{Mg} C_2H_5MgBr$

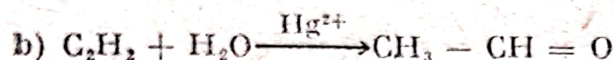
$$CH_3-CHO + C_2H_5MgBr \rightarrow CH_3-\underset{OMgBr}{CH}-C_2H_5$$



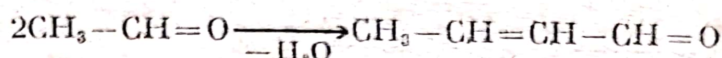
$$CH_3-\underset{\underset{OMgBr}{|}}{CH}-C_2H_5 \xrightarrow{HOH} CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-C_2H_5$$



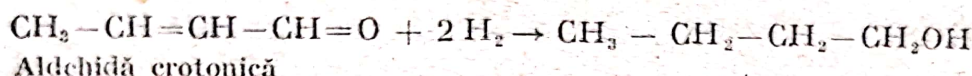
$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-C_2H_5 \xrightarrow[-H_2O]{(H_2SO_4)} \begin{matrix} CH_2=CH-CH_2-CH_3 \\ CH_3-CH=CH-CH_3 \end{matrix}$$



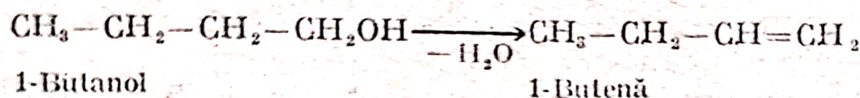
b) $C_2H_2 + H_2O \xrightarrow{Hg^{2+}} CH_3-CH=O$



$$2CH_3-CH=O \xrightarrow[-H_2O]{} CH_3-CH=CH-CH=O$$



$$\underset{\text{Aldehidă crotonică}}{CH_3-CH=CH-CH=O} + 2\,H_2 \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$$



$$\underset{\text{1-Butanol}}{CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH} \xrightarrow[-H_2O]{} \underset{\text{1-Butenă}}{CH_3-CH_2-CH=CH_2}$$

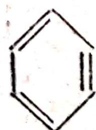
2.8. HIDROCARBURI AROMATICE

Hidrocarburile aromatice conțin sisteme ciclice în care toți atomii de carbon sînt hibridizați trigonal (sp^2). Combinațiile aromatice se deosebesc de cele alifatice prin conținutul lor procentual mai scăzut în hidrogen, respectiv mai mare în carbon. Cel mai simplu compus aromatic, benzenul, cu formula moleculară C_6H_6 a fost descoperit de Faraday, în anul 1825 într-un lichid care se depune din gazul de iluminat, la comprimare.

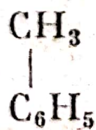
Prin nucleu (inel) benzenic Kekulé înțelege o hidrocarbură ciclică plană, cu trei duble legături conjugate.

După numărul de nuclee (inele) aromatice se deosebesc:

a) hidrocarburi aromatice mononucleare:

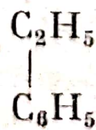


Benzen



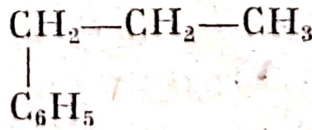
$$\underset{C_6H_5}{\overset{CH_3}{|}}$$

Toluen



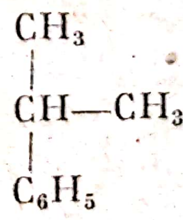
$$\underset{C_6H_5}{\overset{C_2H_5}{|}}$$

Etilbenzen



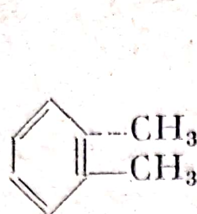
$$\underset{C_6H_5}{\overset{CH_2-CH_2-CH_3}{|}}$$

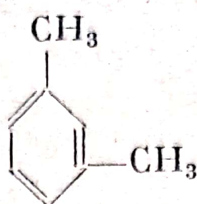
Propilbenzen

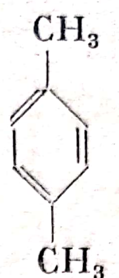


$$\underset{C_6H_5}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{|}{CH}-CH_3}}$$

Izopropilbenzen



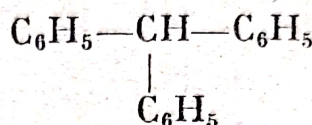




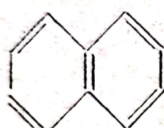
o-Xilen *m*-Xilen p-Xilen

b) Hidrocarburi aromatice polinucleare:

Difenil

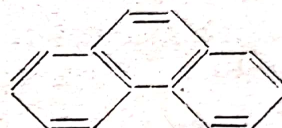


Trifenilmetan



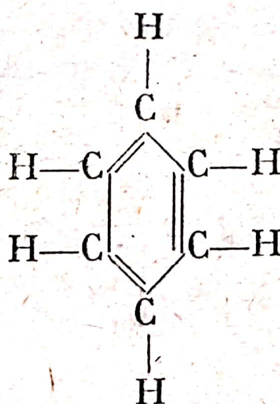
Naftalina

Antracen



Fenantren

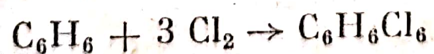
Structura. Prima formulă ciclică în chimie a fost propusă de Kekulé în anul 1865 pentru benzen cunoscînd fòrmula moleculară și tetravalența atomului de carbon:



Formula reprezintă corect aranjarea atomilor în moleculă dar nu redă corect proprietățile chimice ale benzenului.

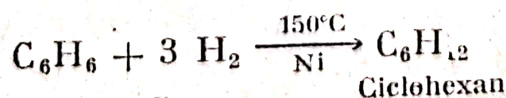
Potrivit acestei formule benzenul trebuia să prezinte un caracter nesaturat, pronunțat manifestat îndeosebi prin reacții de adiție.

În condiții speciale, într-adevăr, benzenul dă reacții de adiție:



$$C_6H_6 + 3\ Cl_2 \rightarrow C_6H_6Cl_6$$

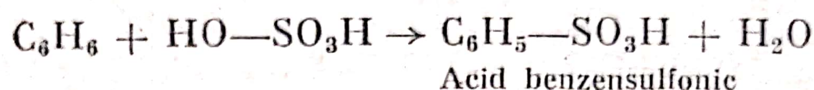
Hexaclor-ciclohexan



$$C_6H_6 + 3\ H_2 \xrightarrow[Ni]{150°C} C_6H_{12}$$

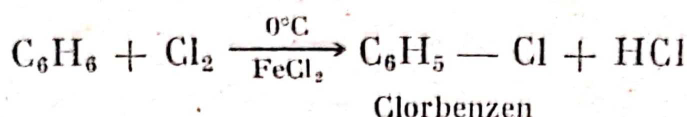
Ciclohexan

În condiţii normale însă benzenul dă cu uşurinţă reacţii de substituţie: halogenare, nitrare, sulfonare:



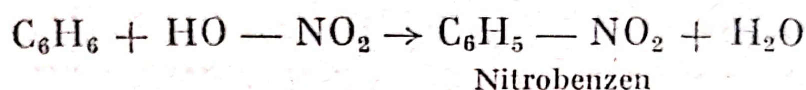
$$C_6H_6 + HO—SO_3H \rightarrow C_6H_5—SO_3H + H_2O$$

Acid benzensulfonic



$$C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow[FeCl_3]{0°C} C_6H_5 — Cl + HCl$$

Clorbenzen

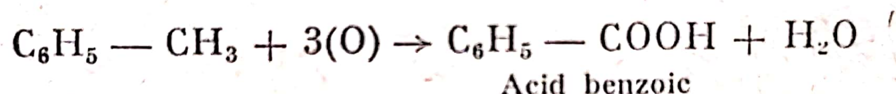


$$C_6H_6 + HO — NO_2 \rightarrow C_6H_5 — NO_2 + H_2O$$

Nitrobenzen

Se ştie că alchenele sînt uşor atacate de agenţi oxidanţi slabi. Benzenul nu este atacat de agenţi oxidanţi slabi, de exemplu nu decolorează reactivul Bayer.

Toluenul însă îl decolorează ceea ce dovedeşte că oxidarea are loc la catena laterală conform ecuaţiei:

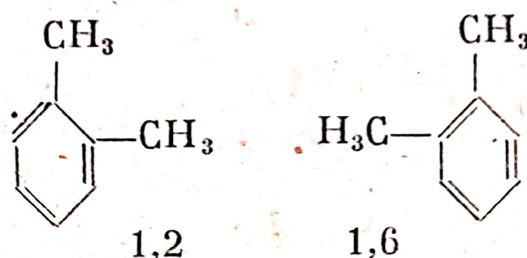


$$C_6H_5 — CH_3 + 3(O) \rightarrow C_6H_5 — COOH + H_2O$$

Acid benzoic

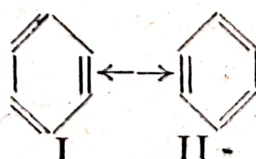
Formula lui Kekulé prezintă şi un alt neajuns — de a admite mai mulţi izomeri disubstituiţi, ori experimental au fost izolaţi numai trei: *orto*, *meta* şi *para*.

După Kekulé pentru *o*-dimetilbenzen trebuie să avem doi izomeri



Prin oxidarea cu ozon a *o*-xilenului şi hidroliza produsului rezultat s-au pus în evidenţă aceleaşi substanţe: glioxal, metil-glioxal, diacetil şi apă oxigenată de unde rezultă că avem un singur *o*-xilen, adică poziţiile: 1, 2 sînt echivalente cu poziţiile 1, 6.

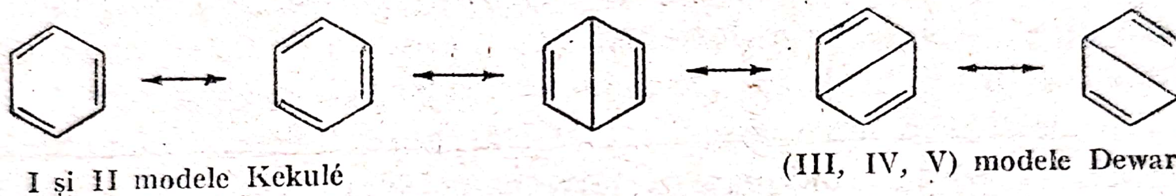
În urma acestor fapte experimentale Kekulé arată că dublele legături îşi schimbă locul în moleculă şi propune un al doilea model limită pentru benzen:



Măsurătorile fizice de distanțe interatomice precizează că în molecula de benzen toate legăturile C—C sînt echivalente aflate la o distanță de 1,39 Å intermediară între simpla legătură C—C de 1,54 Å — și dubla legătură C=C de 1,34 Å iar unghiurile hexagonului regulat de 120°.

Mecanica cuantică rezolvă problema structurii benzenului prin două metode aproximative de calcul : metoda legăturilor de valență și teoria orbitalilor moleculari.

Metoda legăturii de valență ține seama de posibilitatea atomilor de carbon de a se uni prin legături simple sau multiple și admite mai multe structuri limită mezomere care nu arată repartiția corectă a electronilor în moleculă, starea reală rezultînd din suprapunerea tuturor stărilor limită :



I și II modele Kekulé (III, IV, V) modele Dewar

Teoria orbitalilor moleculari ține seama de structura plană dată de Kekulé și de hibridizarea trigonală sp^2 a carbonului implicat în legătura σ din hexagonul plan.

După cum se vede de la fiecare atom de carbon mai rămîne un orbital $2pz$ neparticipant la legătura σ. De la șase atomi de carbon rămîn 6 orbitali $2pz$. Electronii de pe acești orbitali se numesc electroni π. Cei șase electroni π formează un nor de electroni fiind repartizați uniform pe cele șase legături C—C.

Sextetul de șase electroni π, conferă moleculei de benzen mare stabilitate comparabilă cu octetul ionilor pentru că această repartiție uniformă de electroni π nu influențează numai geometria ci și energia moleculei.

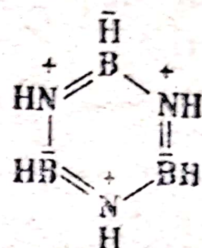
Calculînd căldura de ardere a C_6H_6 luînd ca bază formula lui Kekulé cu trei legături simple C—C și trei legături duble C=C și șase legături CH valoarea este de 825 kcal/mol în timp ce căldura de ardere a benzenului determinată experimental este numai 789 kcal/mol.

Se constată pe această cale că structura reală este mai săracă în energie cu 36 kcal/mol, și este deci mai stabilă. Această energie poartă denumirea de energie de conjugare.

Mai corect molecula de benzen se reprezintă :

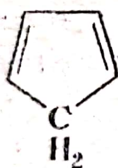
Benzenul este cel mai simplu și cel mai bine studiat sistem aromatic, dar nicidecum singurul. Reprezentanți cu caracter aromatic se întîlnesc la toate clasele de compuşi ciclici. Au caracter aromatic, mai mult sau mai puțin asemănător benzenului o serie de compuși nesaturați carbociclici dar și o serie de compuşi heterociclici.

Chiar și unii compuşi anorganici, cum este borazolul

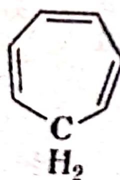


numit și benzenul anorganic (izoelectronic cu benzenul) se caracterizează printr-o stabilitate deosebită.

Conform teoriilor clasice ale chimiei, în special conform teoriei conjugării a lui Thiele, un compus aromatic ar putea fi definit ca un sistem polienic, ciclic, cu conjugare neîntreruptă. Potrivit acestei concepții, ciclopentadiena și cicloheptatriena nu trebuie să posede, iar ciclobutadiena și ciclooctatetraena ar trebui să posede caracter aromatic:



Ciclopentadiena



Cicloheptatriena

Ciclobutadiena

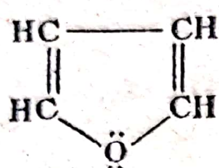
Ciclooctatetraena

Această prevedere se verifică în ce privește primii doi compuşi, nu însă ultimii. Ciclobutadiena și ciclooctatetraena sînt substanțe extrem de nesaturate. Conjugarea continuă (deplasarea continuă de electroni π) într-un sistem ciclic nu este deci o condiție suficientă pentru a determina caracter aromatic. Starea aromatică este determinată de prezența unui sextet aromatic, adică a șase electroni π într-un ciclu.

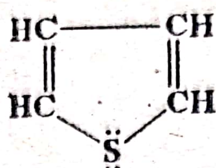
Dacă ciclopentadiena și cicloheptatriena nu au caracter aromatic în schimb anionul $C_5H_5^-$ și cationul $C_7H_7^+$ au caracter aromatic deoarece ambii posedă sextet de electroni.

Există două tipuri principale de combinații heterociclice simple cu caracter aromatic: cu cicluri de cinci atomi și cu cicluri de șase atomi. În fiecare categorie se deosebesc cicluri cu un singur heteroatom sau

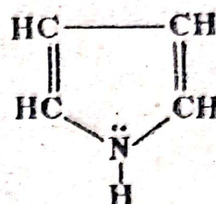
cu mai mulţi heteroatomi. Ca exemplu de compuşi heterociclici cu cicluri de cinci atomi, se menţionează furanul, tiofenul şi pirolul:



Furan

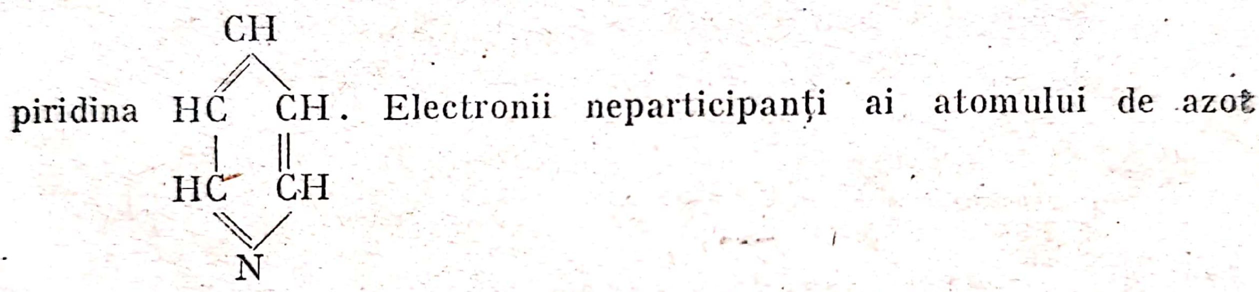


Tiofen



Pirol

În aceşti compuşi, după cum se vede sextetul aromatic este compus din patru electroni π, aparţinînd celor două duble legături, şi dintr-o pereche de electroni neparticipanţi ai heteroatomului. Ca exemplu de compus heterociclic aromatic cu ciclu de şase atomi se menţionează



piridina. Electronii neparticipanţi ai atomului de azot din piridină nu fac parte din sextetul aromatic. Ei sînt **disponibili** pentru fixarea unui proton cedat de un acid; piridina este deci bazică. Pirolul, care nu are electroni neparticipanţi disponibili (cei doi electroni de la azot, fiind implicaţi în sextetul aromatic), nu este bazic. El este chiar slab acid datorită grupei NH.

Condiţiile apariţiei stării aromatice sînt:

1) Un sistem de conjugare continuă a electronilor π.

2) Planitatea moleculei.

3) Respectarea regulei Hückel. Să aibă $4n + 2$ electroni π.

În baza acestei formule prezintă caracter aromatic toate structurile polienice monociclice care conţin un număr de $4n + 2$ electroni π unde $n = 0, 1, 2$ pentru că au energie de conjugare mare, deci şi proprietăţi aromatice.

În baza acestei formule prezintă caracter aromatic toate ciclurile cu 2, 6, 10 electroni π în sistemul conjugat.

Trăsăturile nucleului aromatic

1) Caracter pseudosaturat manifestat prin reacţii de substituţie şi adiţie.

2) Stabilitate termică mare.

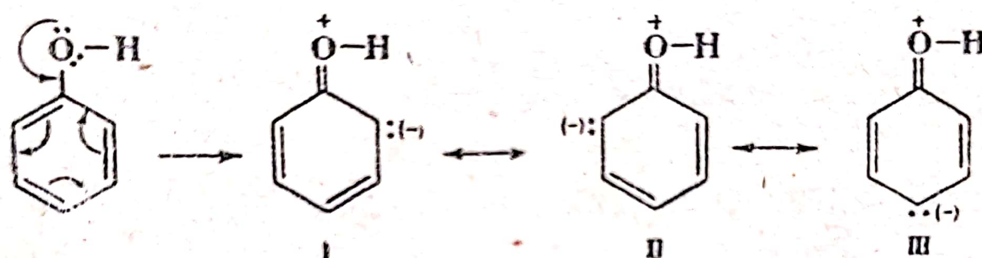
3) Stabilitatea faţă de agenţi oxidanţi slabi, uşurinţa oxidării catenelor laterale (de exemplu a grupelor metil: $CH_3 \rightarrow COOH$.

4) Mărește caracterul acid al grupelor funcționale din catena laterală, deoarece nucleul aromatic atrăgător de electroni micșorează densitatea de electroni la O, N, S, Cl în catena laterală.

Exemplu:

CH_3—OH are $pH = 7$ pentru că radicalul CH_3 respingător de electroni mărește densitatea de electroni în jurul oxigenului și legătura OH este puternică.

Fenolul are $pH < 7$ prezentînd un caracter slab acid deoarece o pereche de electroni *p* ai oxigenului de la grupa OH sînt conjugați cu electronii π ai nucleului aromatic; ca urmare, densitatea de electroni la oxigenul grupei OH scade și protonul va fi cedat mai ușor:



2.8.1. Hidrocarburi aromatice mononucleare

Stare naturală. Se găsesc în țiței și în produsele rezultate la distilarea uscată a cărbunilor.

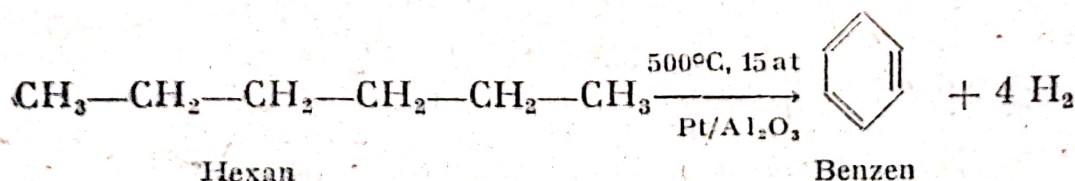
Metode de obținere. 1) *Izolarea din petrol.* Fracțiunile mijlocii și superioare ale petrolului conțin uneori 30% hidrocarburi aromatice.

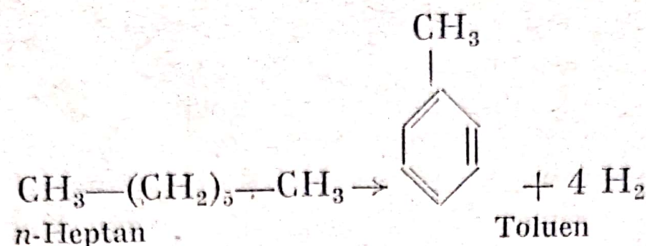
Extragerea lor din petrol se face cu SO_2 lichid la —60°C, metodă folosită pentru prima dată în lume de chimistul român Lazăr Edeleanu.

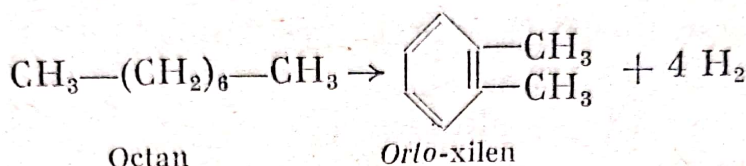
Azi se folosește în locul lui etilenglicol (procedeu Udex).

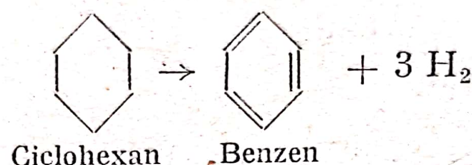
La ICECHIM a fost pusă la punct separarea hidrocarburilor aromatice de alcanii lichizi prin metoda cromatografică folosind coloane umplute cu tetrafenilborat de taliu $Tl[B(C_6H_5)_4]$ — prin care se trece amestecul lichid.

2) *Prin mijloace chimice.* Reformarea catalitică a benzinelor medii și grele:









3) *Obținere din produsele rezultate la cocsificarea cărbunilor.* Cărbunii de pămînt sînt substanțe organice care conțin carbon, hidrogen, oxigen, azot și sulf. Ei s-au format prin descompunerea lentă, anaerobă, a unor plante din epocile geologice trecute.

După scopul urmărit, prelucrarea cărbunilor poate fi mecanică sau termică.

Prin prelucrarea mecanică se urmărește aducerea cărbunilor la mărimi granulometrice convenabile pentru agregatele în care vor fi folosiți, îndepărtarea sterilului, a apei, brichetarea pulberilor de cărbuni etc.

Prelucrarea termică numită și chimică cuprinde distilarea (semicocsificarea și cocsificarea), gazificarea și hidrogenarea.

Prin hidrogenare cărbunii sînt transformați în combustibili lichizi (artificiali), care înlocuiesc produsele petroliere, iar prin gazificare, în gaze combustibile sau de sinteză (gaz de aer, gaz de apă sau gaz mixt). Pentru țara noastră, care posedă cantități însemnate de țiței și gaze naturale, aceste procese nu prezintă interes.

Prelucrarea diferitelor tipuri de cărbuni prin încălzire la diverse temperaturi, în absența oxigenului din aer, este denumită carbonizare sau distilare uscată. Indiferent de temperatura la care are loc procesul de carbonizare, în urma acestuia rezultă trei categorii de produse : un produs solid constituind semicocsul, respectiv cocsul ; un produs lichid format din gudroane și ape minerale ; un produs gazos, gazul de cocserie.

Proporția diferitelor produse rezultate la prelucrarea termică variază cu temperatura. Cocsul este produsul principal al unei uzine cocsochimice și rezultă cu randamente de 70—80% față de materia primă. Cocsul este utilizat în majoritate drept combustibil în furnale și ca reducător în procesul de extragere a fontei din minereuri și a metalelor neferoase Cu, Zn, Pb, precum și în procesele de topire a metalelor

în turnătorii. După separarea apelor amoniacale prin decantare, gudronul este supus unei prelucrări, care constă în:

— deshidratare prin centrifugare și încălzire;
— deshidratare fracționată cu separare de grupe de componenți;
— separarea componenților principali din fiecare fracțiune.

Huila $\xrightarrow{900-1\,000°C}$

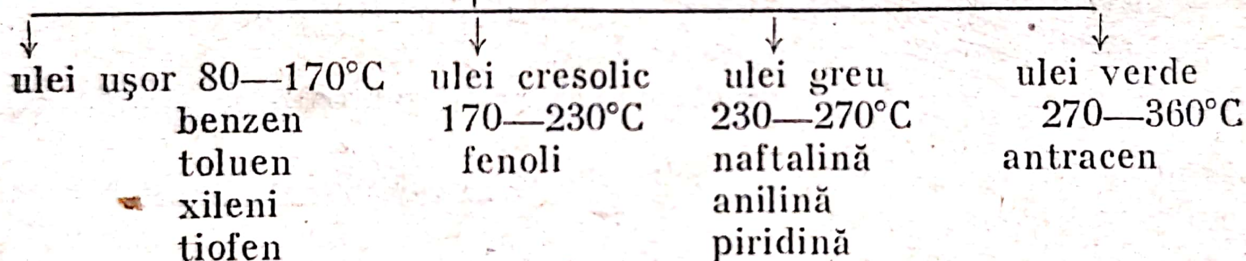
A) gaz de cocserie: C_6H_6, $C_6H_5—CH_3$, H_2, H_2S, CO, N_2

B) fracție lichidă { — ape amoniacale (NH_3) / — gudroane

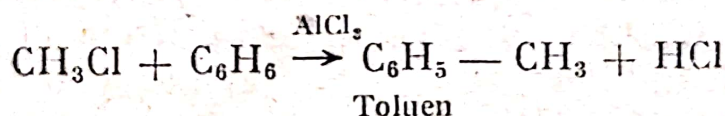
C) fracție solidă { — cocs / — cărbune de retortă

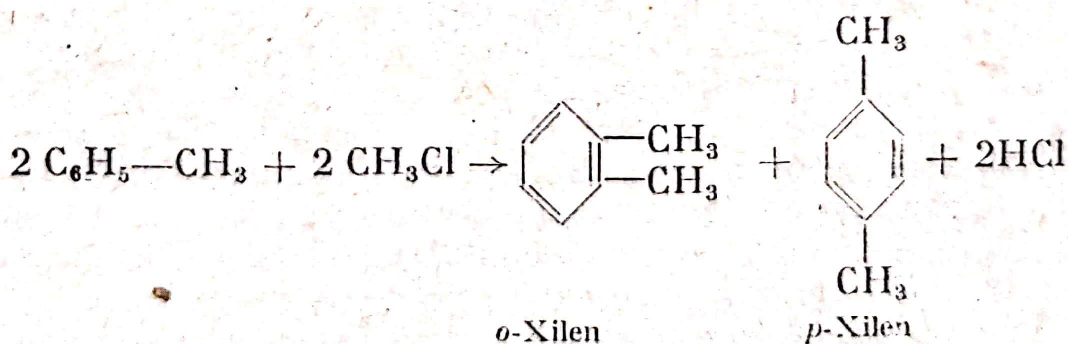
gudroane

distilare → reziduu: Smoală → asfalt

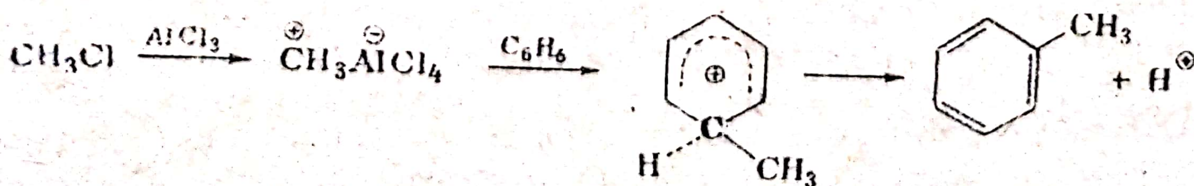


4) *Obținerea hidrocarburilor aromatice prin reacții de alchilare* Friedel Crafts:





mecanism:



$$H^{\oplus} + AlCl_4^{\ominus} \rightarrow HCl + AlCl_3$$

$$\underset{\text{Cloretan}}{C_2H_5Cl} + \underset{\text{Benzen}}{C_6H_6} \rightarrow \underset{\text{Etilbenzen}}{C_6H_5 - C_2H_5} + HCl$$

Industrial această reacţie se face cu alchene

$$CH_2{=}CH_2 + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5 - C_2H_5$$

mecanism :

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[\text{HCl urme}]{AlCl_3} CH_3{-}CH_2^{\oplus}AlCl_4^{\ominus} \xrightarrow{C_6H_6} C_6H_5{-}CH_2{-}CH_3 + H^{\oplus}$$

$$H^{\oplus} + AlCl_4^{\ominus} \rightarrow AlCl_3 + HCl$$

$$\underset{\text{Propenă}}{CH_2{=}CH{-}CH_3} + C_6H_6 \xrightarrow{H_3PO_4} \underset{\text{Izopropilbenzen (cumen)}}{CH_3{-}CH(C_6H_5){-}CH_3}$$

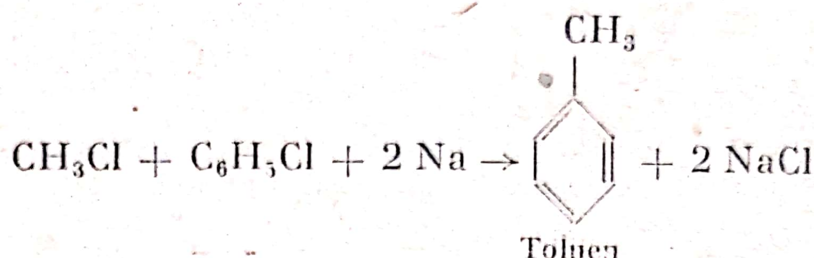
$$\underset{\text{Trimetilcarbinol}}{(CH_3)_3COH} \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4\ \text{conc}} (CH_3)_3C^{+} \xrightarrow{C_6H_6} \underset{\text{Fenil, trimetilmetan}}{C_6H_5{-}C(CH_3)_3}$$

5) *Reacţia de polimerizare*

$$\underset{\text{Acetilenă}}{3\ C_2H_2} \xrightarrow{600-800°C} \underset{\text{Benzen}}{C_6H_6}$$

$$\underset{\text{Propină}}{3\ CH{\equiv}C{-}CH_3} \rightarrow \underset{\text{Mesitilen}}{C_6H_3(CH_3)_3}$$

6) *Reacția Fittig-Wurtz*



Proprietăți fizice. Hidrocarburile aromatice sînt lichide incolore cu puncte de fierbere între 80°C și 300°C avînd un miros caracteristic și pătrunzător. În apă sînt insolubile dar se amestecă în orice proporție cu alcoolii, eterii, derivații halogenați.

Pe timp de iarnă benzenul îngheață, de aceea vagoanele cisternă care-l transportă sînt prevăzute cu serpentină de aburi pentru topirea cristalelor, cu p.t. = +6°C și p.f. = 80°C,

la toluen p.t. = —95°C și p.f. = +110°C

Proprietăți chimice

1. Reacții de substituție

Cînd se introduce un substituent în benzen acesta intră la întîmplare în oricare din cele șase poziții, obținîndu-se un singur produs de substituție, deoarece toate cele șase poziții sînt echivalente.

Dacă derivații monosubstituiți ai benzenului, se supun unor reacții de substituție, se constată că poziția în care intră cel de al doilea substituent depinde de natura primului substituent.

Primul substituent determină o distribuție inegală a densității electronice în diverse poziții ale nucleului, iar cel de al doilea substituent va ataca nucleul benzenic în poziții de maximă densitate electronică.

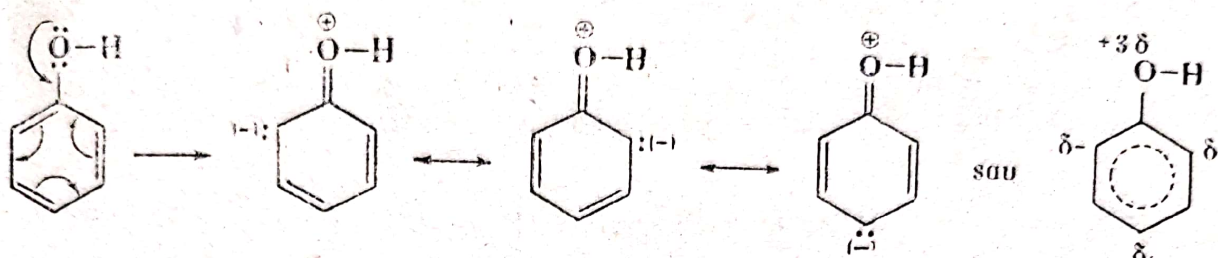
Din acest punct de vedere substituenții de la nucleu se împart în: substituenți de ordinul I și substituenți de ordinul II.

Substituenții de ordinul I sînt grupe funcționale saturate care orientează noul substituent în pozițiile *orto* și *para*, obținîndu-se un amestec din cei doi izomeri.

Din această grupă fac parte : —F, —Cl, —Br, —I, —OH, —NH_2, —NH—R, —CH_3, CH_3—CH_2— (radicali alchil în general).

Cu excepția radicalilor alchil substituenții amintiți prezintă cîte o pereche de electroni neparticipanți la atomul prin care se leagă direct de nucleul aromatic.

Această pereche de electroni neparticipantă la legătura σ se conjugă cu electronii π ai nucleului aromatic producînd o creştere a densităţii de electroni în poziţiile *orto* şi *para* :

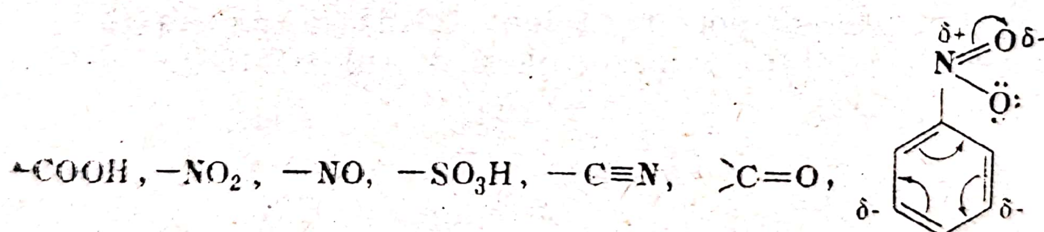


În aceste condiţii toţi reactanţii electrofili (care au un deficit de electroni) cum sînt : NO_2^+, HSO_3^+, Br^+, $CH_3—CO^+$ se vor orienta în poziţiile *orto* şi *para*, care prezintă o densitate de electroni mărită.

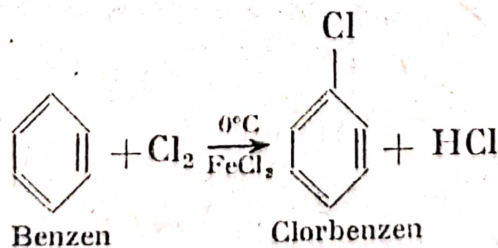
Radicalii alchil respingători de electroni determină acelaşi efect ca şi substituenţii cu electroni neparticipanţi mărind reactivitatea nucleului.

Substituenţii de ordinul I activează nucleul benzenic făcînd ca reacţiile de substituţie să decurgă cu o viteză mai mare decît în nucleul benzenic nesubstituit. Halogenii fac excepţie de la această regulă, dezactivînd nucleul benzenic prin efectul lor inductiv puternic -I (electronegativitate mare).

Substituenţii de ordinul II sînt grupe funcţionale nesaturate, care orientează al doilea substituent în poziţia *meta* dezactivînd nucleul aromatic. Din seria substituenţilor de ordinul II fac parte grupele :



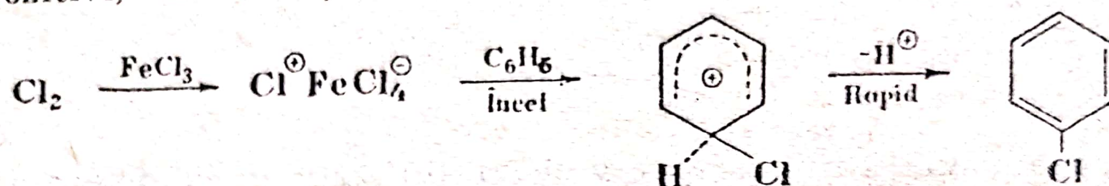
Reacţia de halogenare la nucleul aromatic se face prin atac criptoionic cu agenţi electrolifi

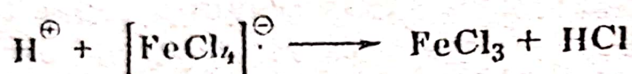


Clorul sau bromul nu reacţionează direct cu benzenul uscat, la temperatura camerei (şi la întuneric), dar o reacţie energică începe imediat dacă se adaugă cantităţi catalitice de $FeCl_3$, $FeBr_3$, $AlCl_3$, $AlBr_3$, $SbCl_3$.

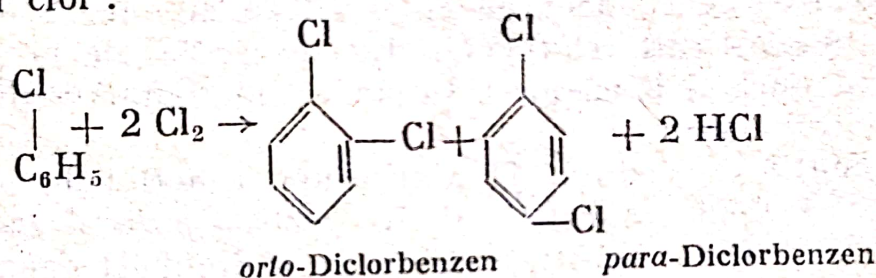
Prezența fierului metalic este suficientă pentru a cataliza reacția, datorită halogenurii formate pe suprafața sa.

Funcția catalizatorului este de a complexa și a polariza halogenul, transformîndu-l într-un agent electrofil mai activ $X_2 + FeX_3 \rightarrow X^{\oplus}FeX_4^{\ominus}$ $X_2 + AlX_3 \rightarrow X^{\oplus}AlX_4^{\ominus}$ în prezența unui compus aromatic molecula de halogen se va rupe în ioni negativi, legați temporar de catalizator, și ioni pozitivi, care reacționează imediat cu compusul aromatic

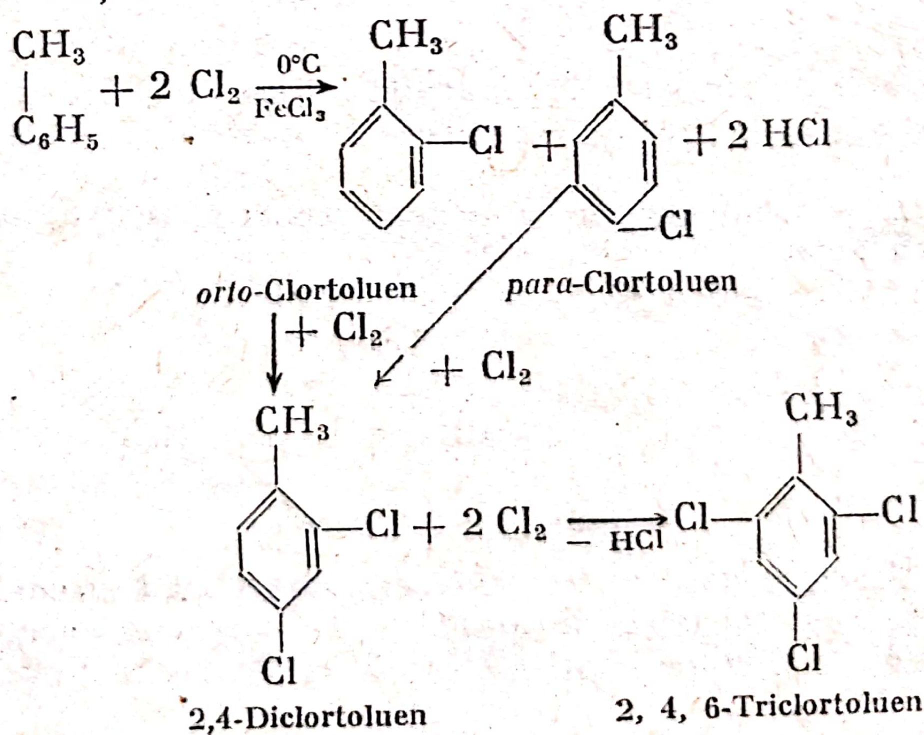




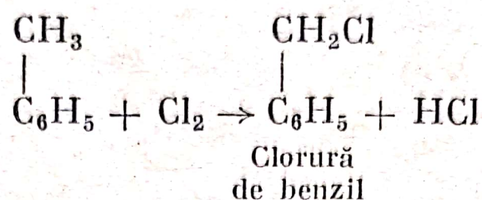
Dacă se continuă clorurarea se poate introduce în moleculă un al doilea, un al treilea atom de clor etc., putîndu-se înlocui toți atomii de hidrogen cu clor:



Interesantă este comportarea toluenului. Dacă se lucrează în prezență de catalizatori se obțin numai produși de substituție la nucleu:

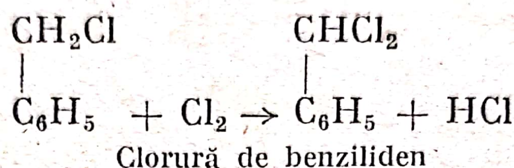


Clorurarea toluenului la lumină sau la temperatură de 150°C în absența catalizatorilor se face la catena laterală după un mecanism radicalic :



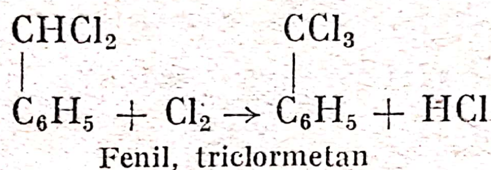
$$C_6H_5{-}CH_3 + Cl_2 \rightarrow C_6H_5{-}CH_2Cl + HCl$$

Clorură de benzil



$$C_6H_5{-}CH_2Cl + Cl_2 \rightarrow C_6H_5{-}CHCl_2 + HCl$$

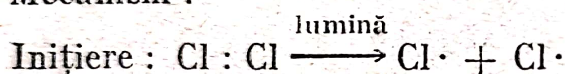
Clorură de benziliden



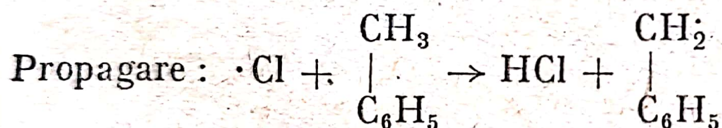
$$C_6H_5{-}CHCl_2 + Cl_2 \rightarrow C_6H_5{-}CCl_3 + HCl$$

Fenil, triclormetan

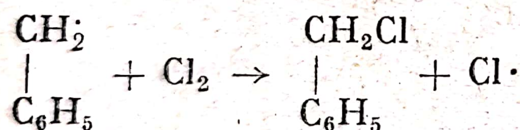
Mecanism :



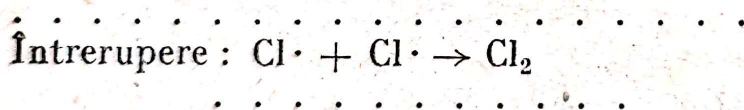
Inițiere : $Cl : Cl \xrightarrow{\text{lumină}} Cl\cdot + Cl\cdot$



Propagare : $\cdot Cl + C_6H_5{-}CH_3 \rightarrow HCl + C_6H_5{-}\dot{C}H_2$



$$C_6H_5{-}\dot{C}H_2 + Cl_2 \rightarrow C_6H_5{-}CH_2Cl + Cl\cdot$$

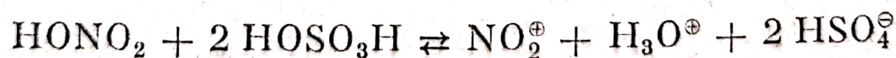


. . . .

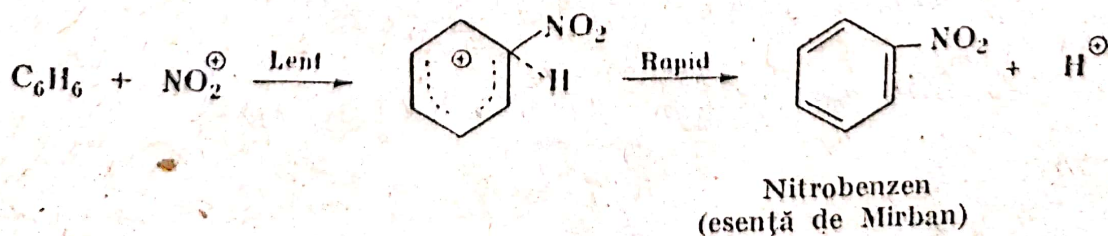
Întrerupere : $Cl\cdot + Cl\cdot \rightarrow Cl_2$

. . . .

Reacția de nitrare a hidrocarburilor aromatice se face cu amestec sulfonitric, agentul de nitrare fiind ionul nitroniu un agent electrofil :

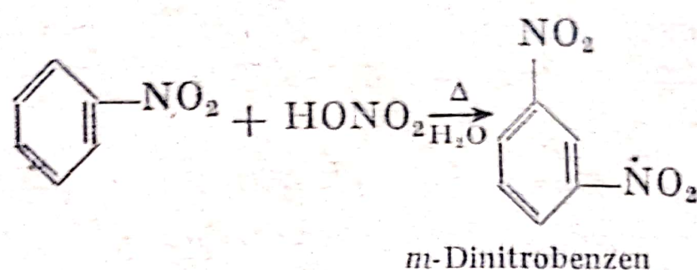


$$HONO_2 + 2\,HOSO_3H \rightleftarrows NO_2^{\oplus} + H_3O^{\oplus} + 2\,HSO_4^{\ominus}$$

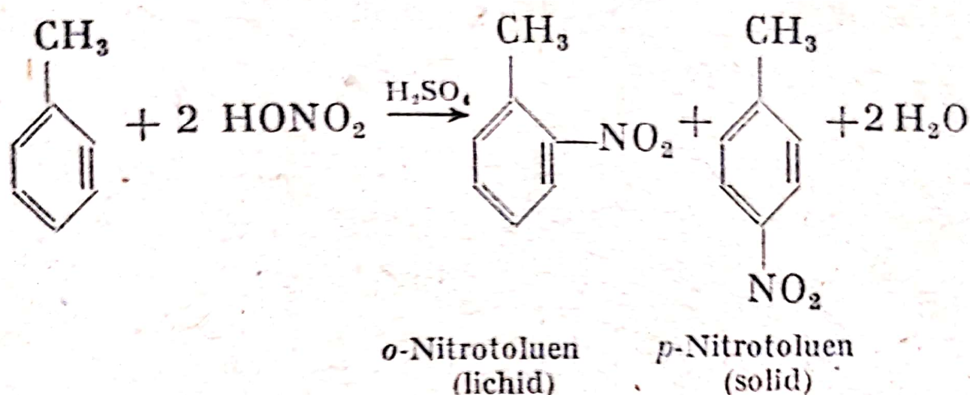


Nitrobenzen
(esență de Mirban)

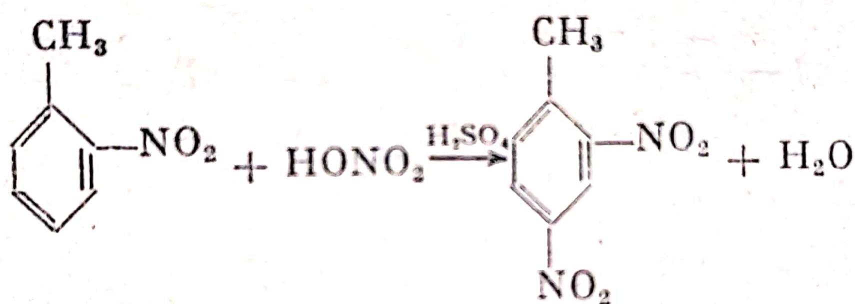
$$H^{\oplus} + HSO_4^{\ominus} \rightarrow H_2SO_4$$

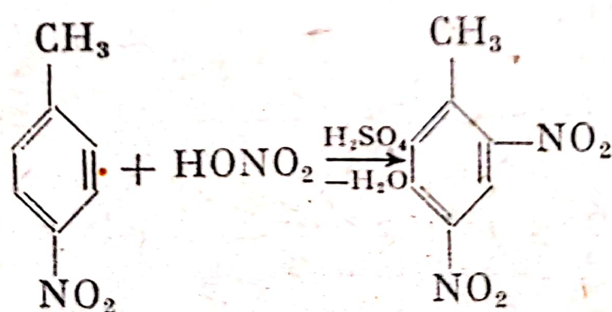


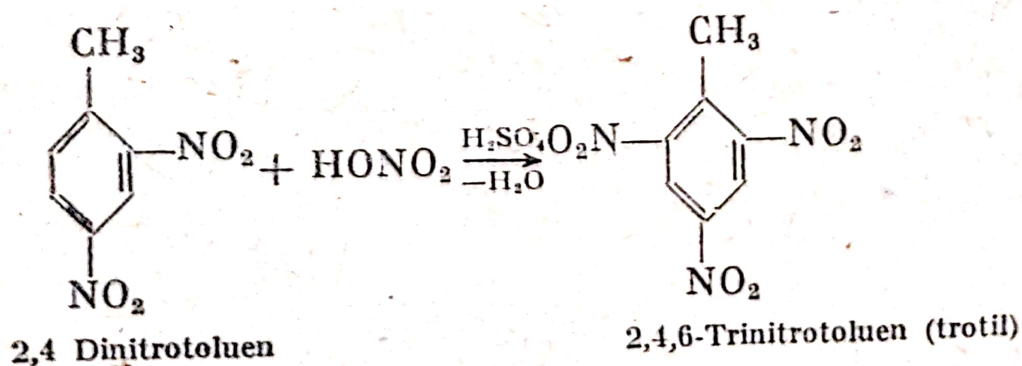
m-Dinitrobenzen



o-Nitrotoluen (lichid) *p*-Nitrotoluen (solid)

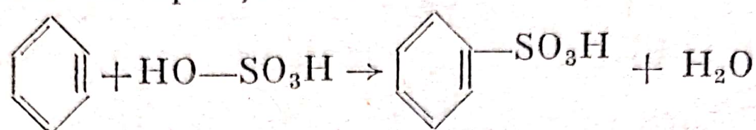




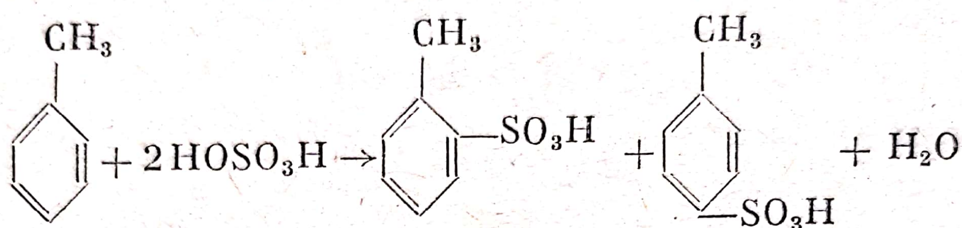


2,4 Dinitrotoluen 2,4,6-Trinitrotoluen (trotil)

Cu acidul sulfuric concentrat hidrocarburile aromatice formează acizi sulfonici, solubili în apă și de tărie similară acizilor minerali

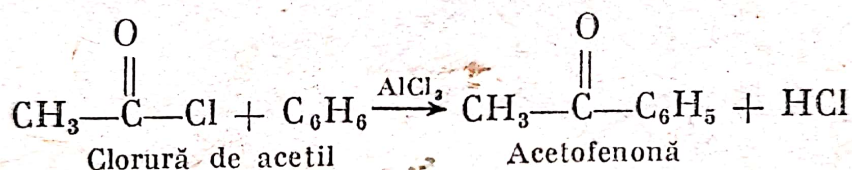


Acid benzen sulfonic

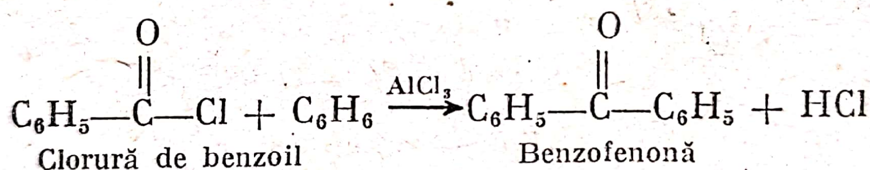


Acid *o*-toluensulfonic Acid *p*-toluensulfonic

Reacția de acilare Friedel Crafts este folosită industrial la obținerea cetonelor aromate



Clorură de acetil Acetofenonă

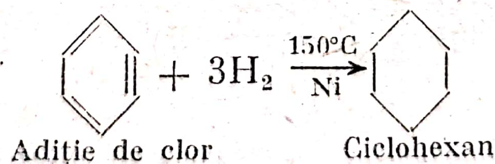


Clorură de benzoil Benzofenonă

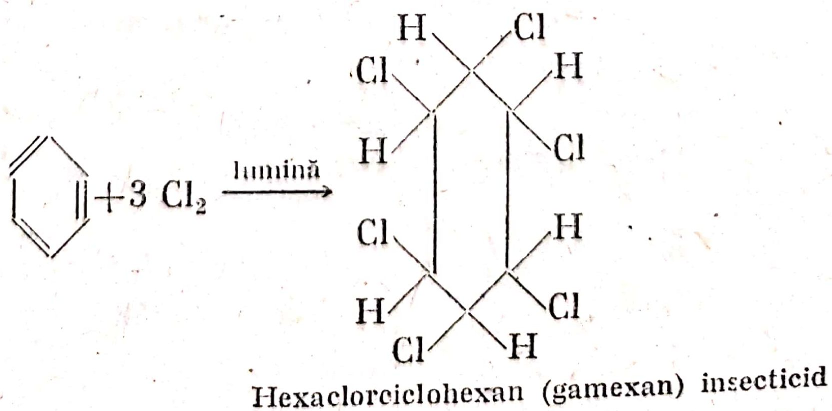
(Reacția de alchilare este scrisă la preparare).

2. Reacții de adiție

Adiție de H_2



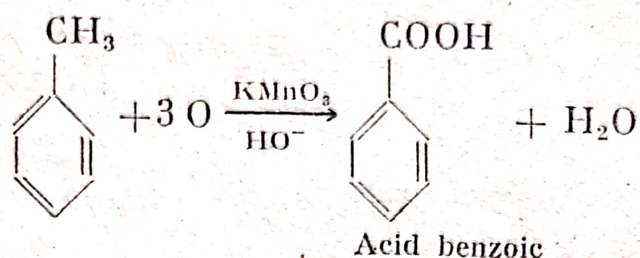
Adiție de clor Ciclohexan



Hexaclorciclohexan (gamexan) insecticid

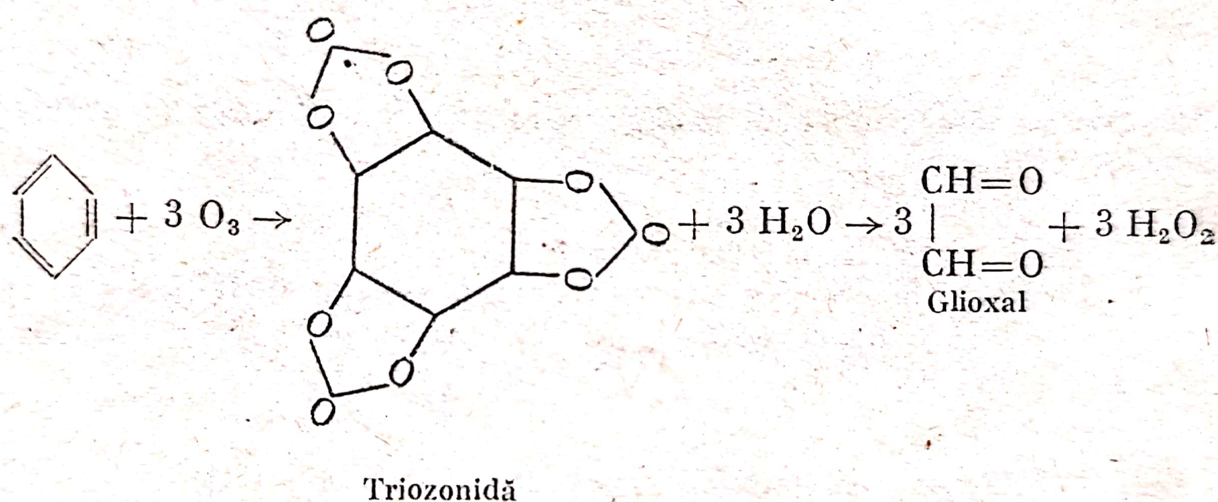
3. Reacţii de oxidare

a) oxidare slabă cu reactiv Bayer



Acid benzoic

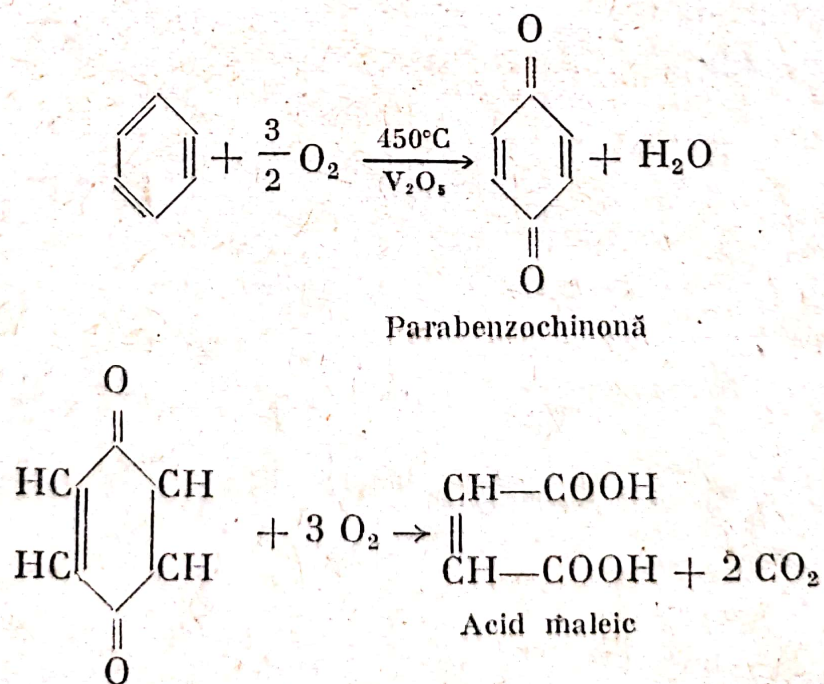
b) oxidare cu ozon



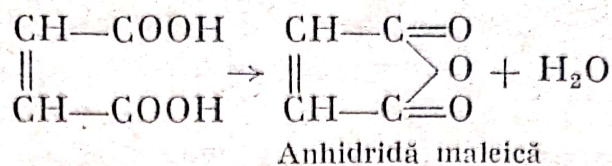
Glioxal

Triozonidă

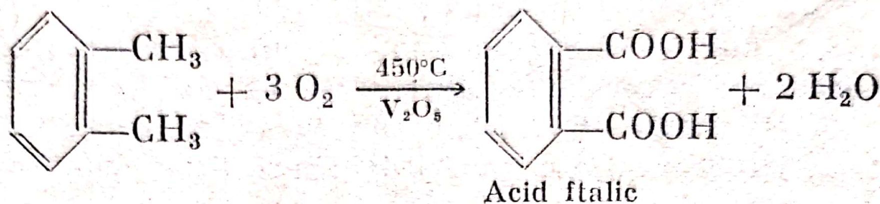
c) oxidare cu oxigen din aer



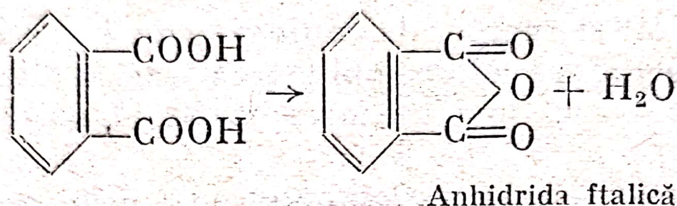
Acid maleic



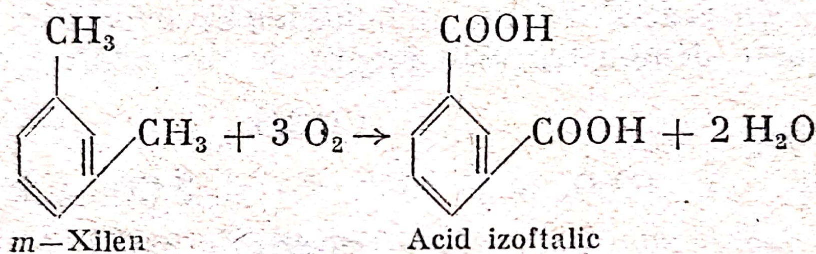
Anhidridă maleică



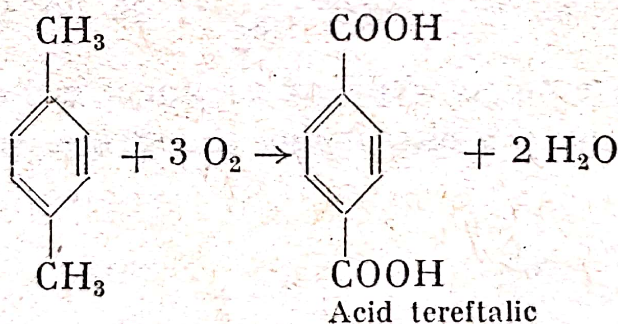
Acid ftalic



Anhidrida ftalică



m—Xilen Acid izoftalic

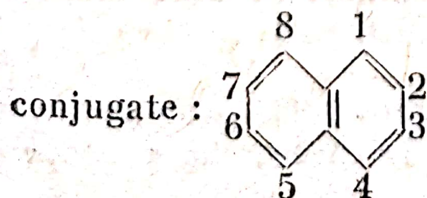


Acid tereftalic

2.8.2. Hidrocarburi aromatice polinucleare cu nuclee condensate

1. **Naftalina** (naftalenul) $C_{10}H_8$

Structura naftalinei propusă de Erlenmeyer similar cu structura benzenului dată de Kekulé este o structură plană cu cinci duble legături conjugate :

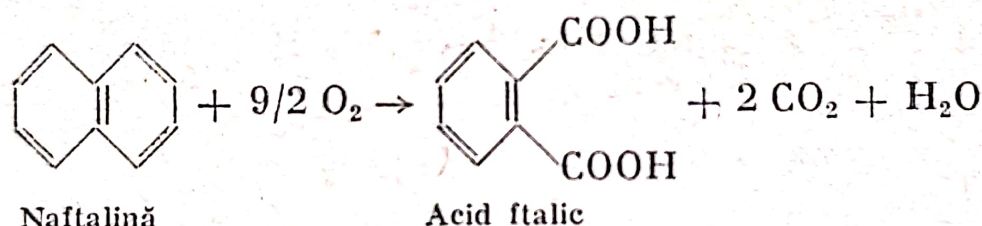


Cele 8 grupe CH în naftalină nu mai sînt echivalente ca la C_6H_6. Echivalente sînt pozițiile vecine condensării mai reactive 1, 4, 5, 8 notate cu α și pozițiile 2, 3, 6, 7 notate cu β.

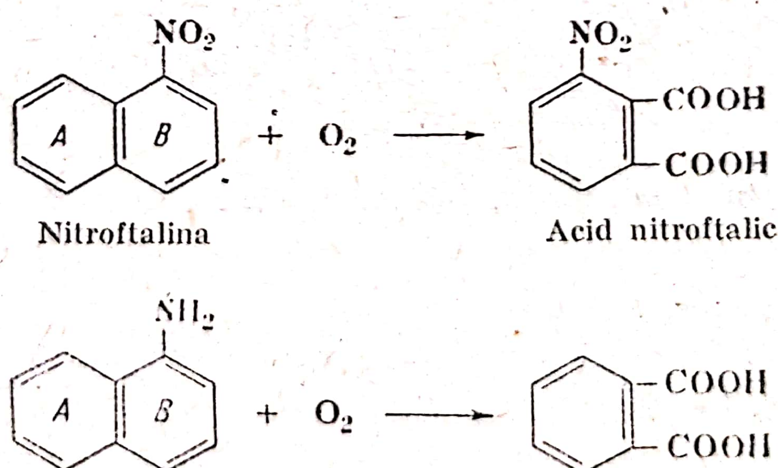
Deci la naftalină apar doi izomeri monosubstituiți α, β, 10 izomeri disubstituiți dacă grupele funcționale sînt identice și 14 dacă grupele funcționale sînt diferite. Configurația atomilor de carbon este sp^2. De aceea, teoria orbitalilor moleculari arată că cei 10 electroni π proveniți de la cei 10 atomi de carbon formează un „decet" de electroni ce trebuie repartizați uniform pe 11 legături C—C (la benzen avem 6 electroni π pentru 6 legături C—C.

Naftalina are de altfel energia de conjugare de 61 kcal/mol care este mai mică decît dublul energiei de conjugare a benzenului (72 kcal/mol). Aceasta explică caracterul mai puțin aromatic al naftalinei în raport cu al benzenului.

Structura naftalinei a fost determinată atît prin reacții de degradare cît și prin sinteză. Existența a două nuclee benzenice în molecula naftalinei se poate demonstra prin reacții de degradare oxidativă



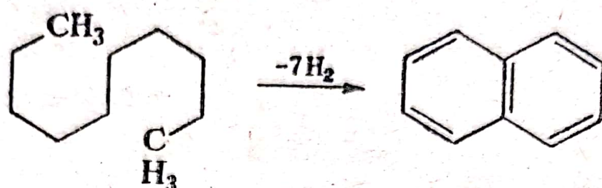
Pe această cale este pus în evidență un singur inel aromatic. Dacă se oxidează α-naftilamina și α-nitroanilina se regăsesc ambele nuclee benzenice.



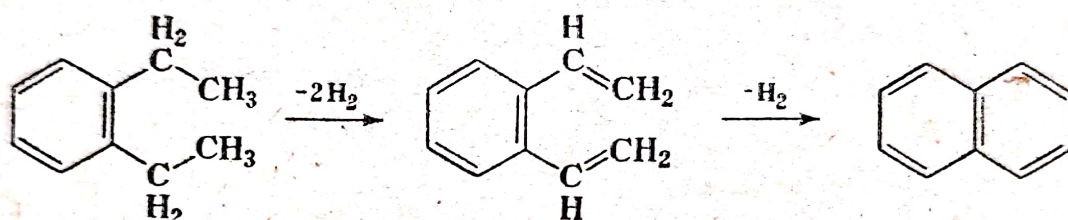
Se constată că grupa NO_2 substituent de ordinul II, protejează la oxidare nucleul pe care se află, dezactivîndu-l. În acest caz e atacat nucleul *A*.

Grupa NH_2 substituent de ordinul I activează nucleul pe care se află, făcîndu-l puțin rezistent la oxidare. Se degradează astfel nucleul *B*. Structura ei rezultă foarte clar din sinteza ei :

1) prin reformare catalitică *n*-decanul trece în naftalină



2) dehidrogenarea catalitică a *o*-dietilbenzenului



orto-Divinilbenzen

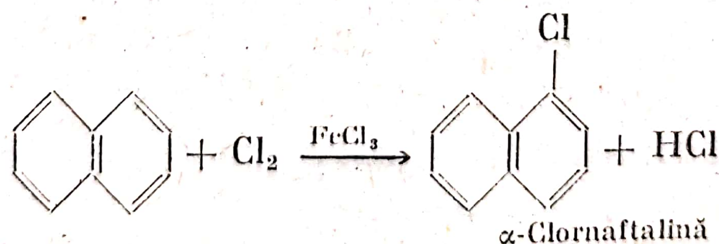
Industrial se obține din fracțiunea de gudroane de cărbune care distilă între 170 și 230°C din care cristalizează la răcire.

Proprietăți fizice. Naftalina se prezintă sub formă de cristale incolore care sublimează prin încălzire, proprietate folosită la purificarea ei. Are un miros caracteristic, ușor de recunoscut. Ea este folosită adesea la conservarea hainelor.

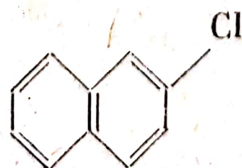
Proprietăți chimice

1. **Reacțiile de substituție** au loc asemănător benzenului.

a) Reacția de halogenare

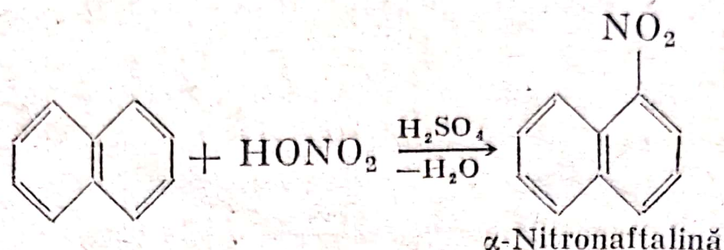


α-Clornaftalină

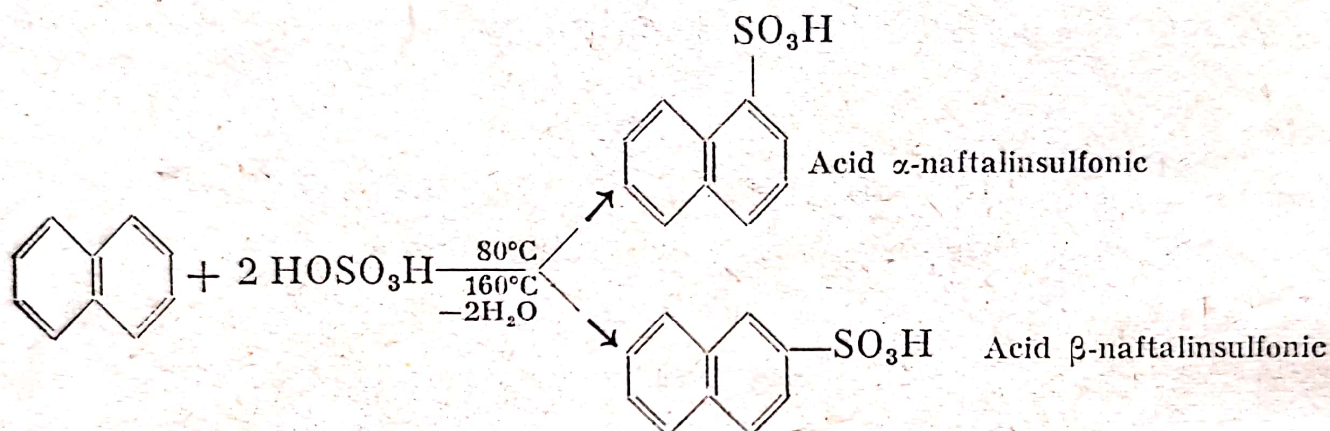


β-Clornaftalina se obține indirect

b) Reacţia de nitrare



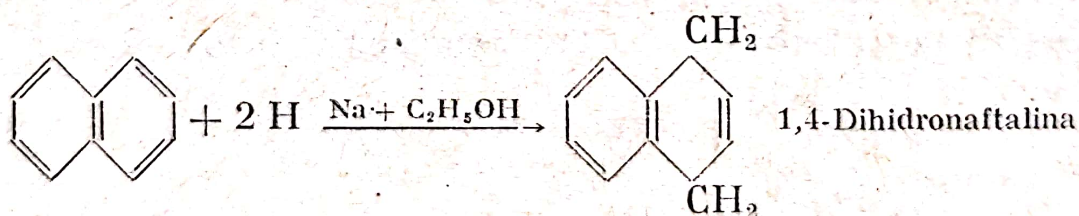
c) Reacţia de sulfonare



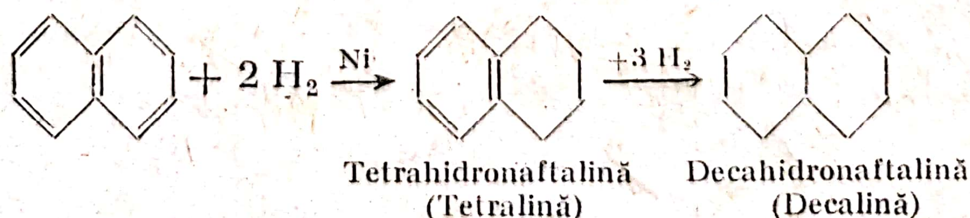
2. Reacţii de adiţie

Naftalina are proprietăţi mai puţin aromatice decît benzenul, ceea ce se recunoaşte din faptul că dă mai uşor decît acesta, reacţii de adiţie.

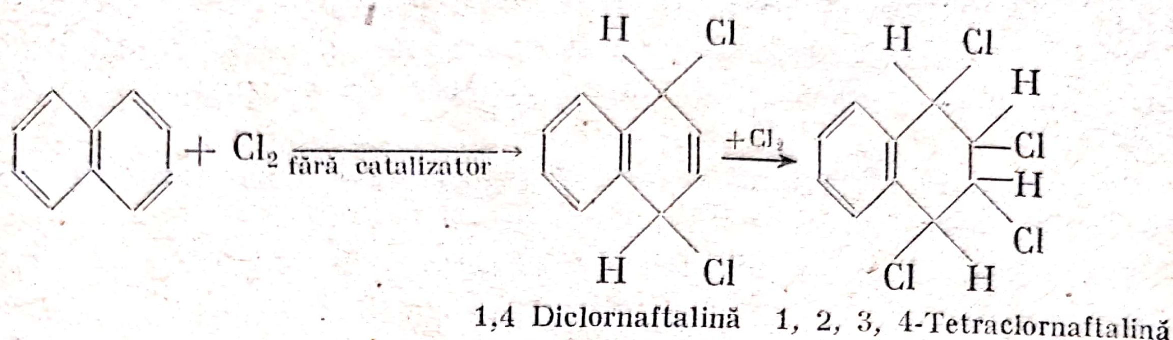
a) adiţie de hidrogen



Prin reducerea catalitică cu H_2 sub presiune rezultă tetralina şi decalina folosite ca solvenţi organici :



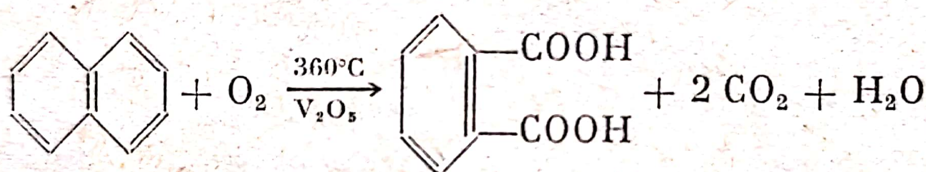
b) adiție de clor

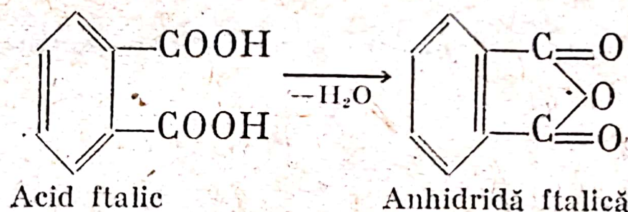


1,4 Diclornaftalină   1, 2, 3, 4-Tetraclornaftalină

3. **Reacția de oxidare**

Oxidarea naftalinei are loc mai ușor față de benzen. În industrie oxidarea naftalinei se efectuează trecînd-o în stare de vapori, împreună cu aer, peste un catalizator de V_2O_5 (pentoxid de vanadiu) încălzit la 360°C. Prin oxidare se formează acid ftalic care nu se izolează deoarece trece ușor la încălzire în anhidrida sa:

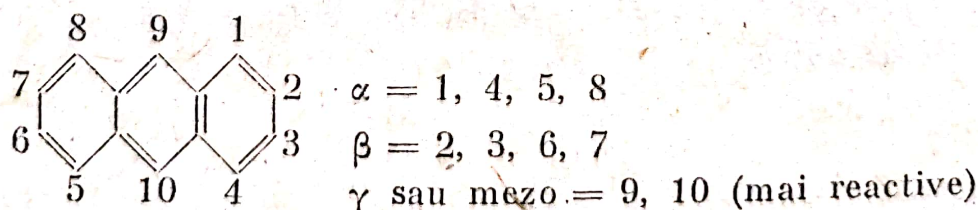




Acid ftalic   Anhidridă ftalică

Întrebuințări. Cantități mari de naftalină se folosesc la fabricarea anhidridei ftalice și în industria coloranților.

2. **Antracenul** $C_{14}H_{10}$. Molecula sa este plană și conține 3 nuclee benzenice condensate liniar, cu 7 duble legături conjugate. Prezintă 3 izomeri monosubstituiți



α = 1, 4, 5, 8
β = 2, 3, 6, 7
γ sau mezo = 9, 10 (mai reactive)

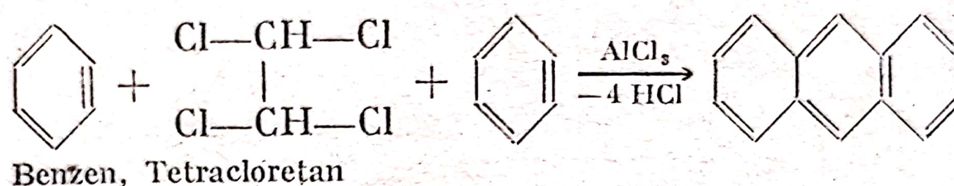
Cei 14 electroni π (proveniți de la cei 14 atomi de carbon a căror configurație este trigonală, sp^2) trebuie repartizați pe 16 legături C—C,

de aceea caracterul aromatic al antracenului este mai slab față de naftalină și dă extrem de ușor reacții de adiție în pozițiile 9, 10 (γ).

De altfel energia de conjugare a antracenului, egală cu 86 kcal/mol este mai mică decît triplul valorii energiei de conjugare a C_6H_6 108 kcal/mol.

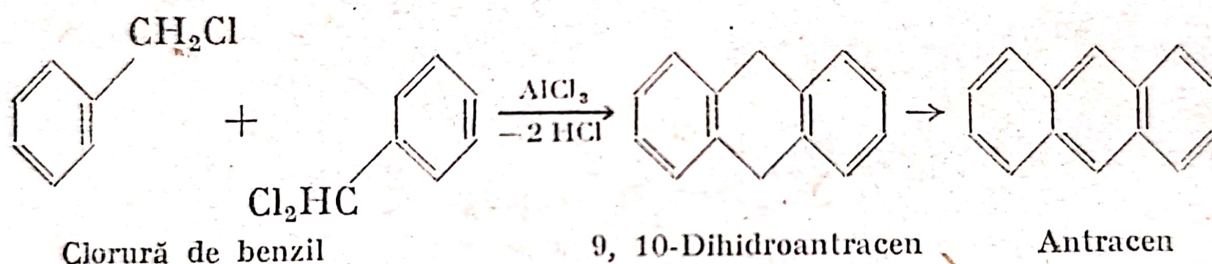
Preparare. 1) Din uleiul verde al gudroanelor cărbunilor de pămînt ce distilă între 270 și 360°C.

2) a) Reacția de alchilare Friedel-Crafts



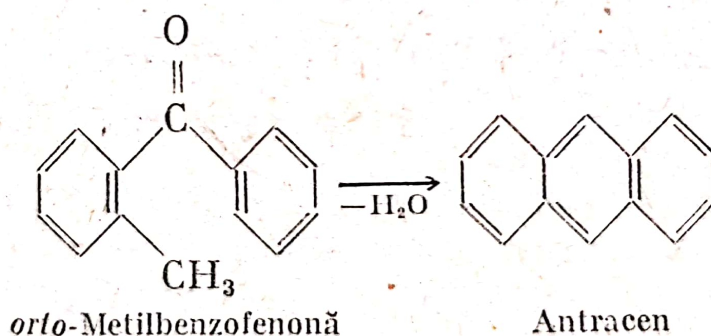
Benzen, Tetracloretan

b)



Clorură de benzil 9, 10-Dihidroantracen Antracen

3. Încălzirea la fierbere a cetonelor aromatice ortometilate

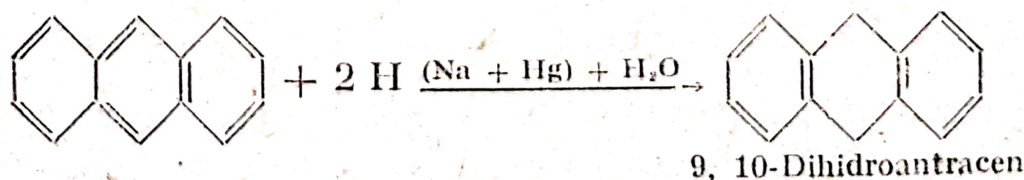


orto-Metilbenzofenonă Antracen

Proprietăți fizice și chimice. Se prezintă sub formă de cristale alb-gălbui, cu fluorescență albastră. Se dizolvă bine în benzen la fierbere.

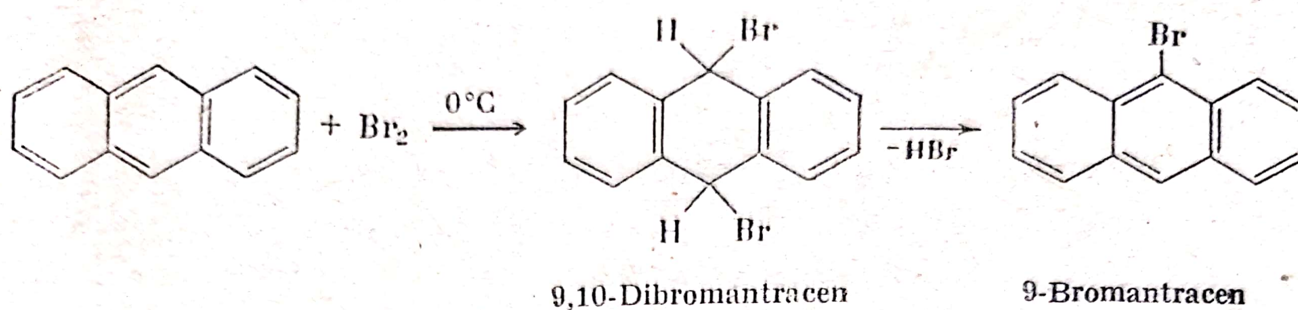
1. Reacții de adiție

a) Adiție de H_2



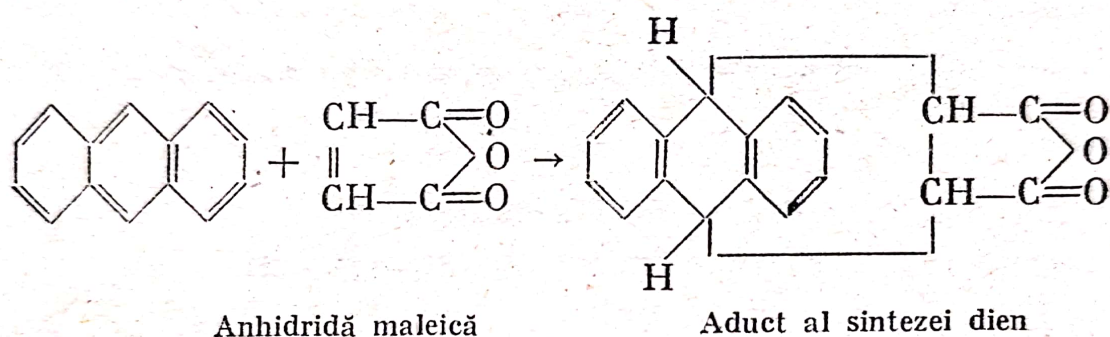
9, 10-Dihidroantracen

b) Adiţie de halogeni



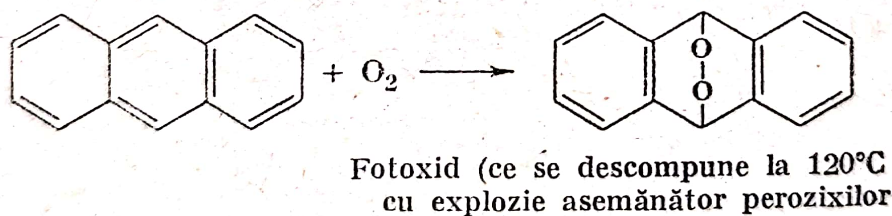
9,10-Dibromantracen 9-Bromantracen

c) Sinteză dien



Anhidridă maleică Aduct al sintezei dien

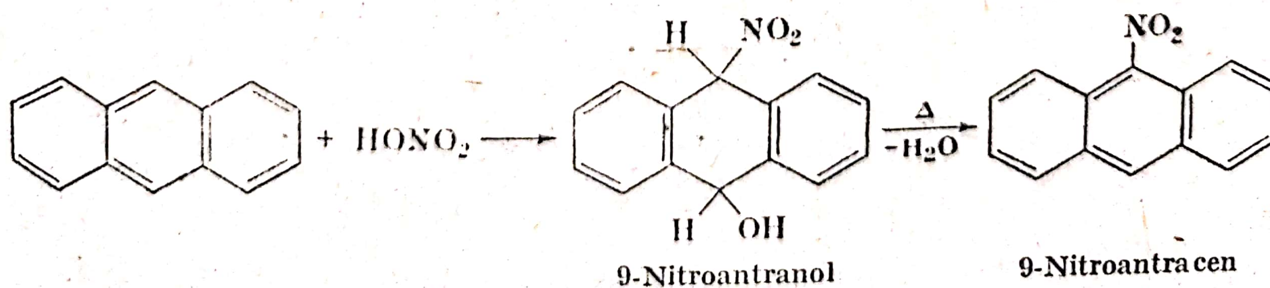
d) Adiţie de O_2 în soluţie sub acţiunea luminii



Fotoxid (ce se descompune la 120°C cu explozie asemănător perozixilor

2. Reacţii de substituţie

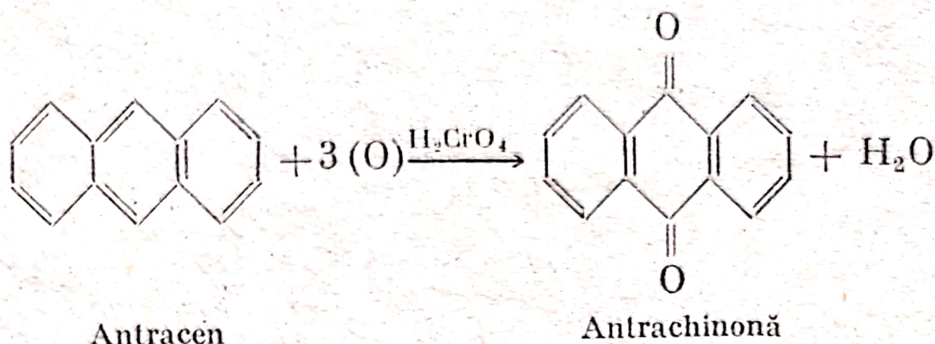
— Cu NHO_3 dă în prima fază un produs de adiţie instabil



9-Nitroantranol 9-Nitroantracen

3. Reacţii de oxidare

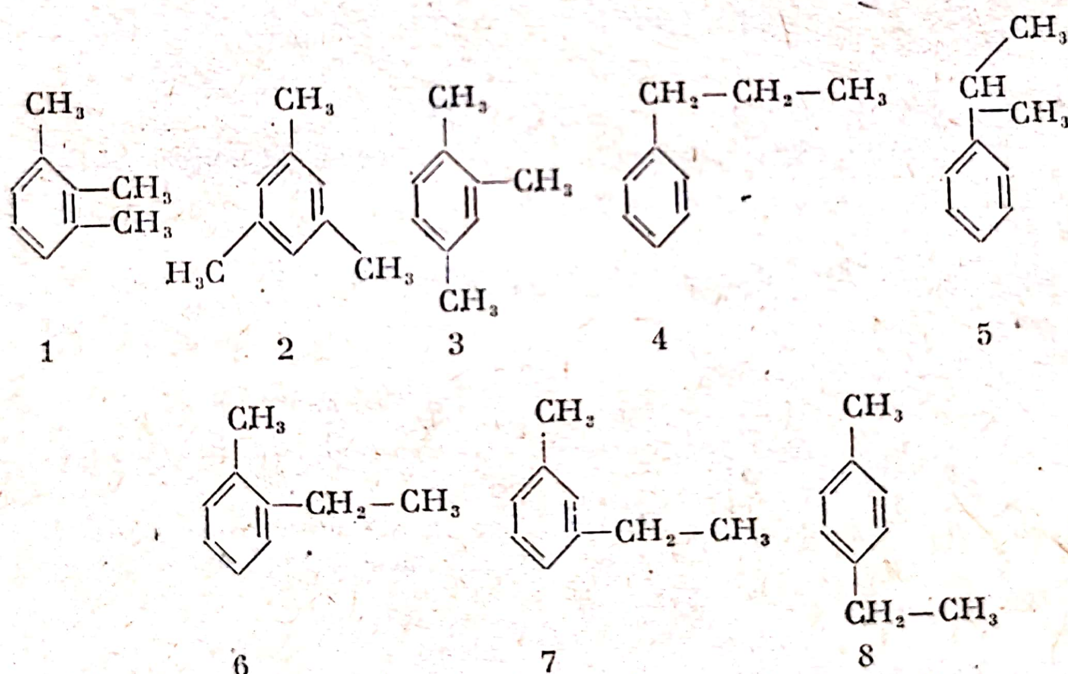
Reacţia de oxidare prezintă interes deosebit în industria coloranţilor:



Probleme

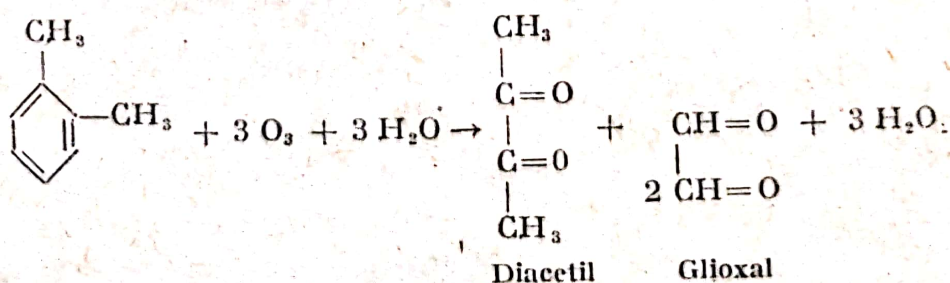
1. Să se scrie izomerii posibili ai hidrocarburii aromatice mononucleare C_9H_{12}.

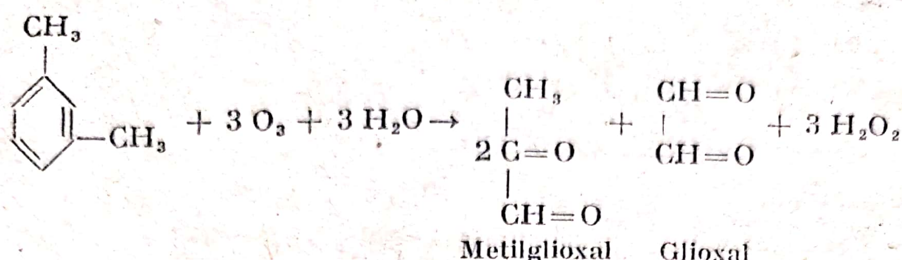
Soluţie:



2. Să se arate ce produse formează *o* şi *m*-xilenul prin ozonoliză.

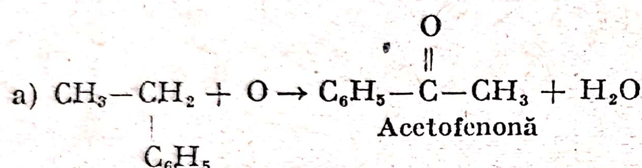
Soluţie:

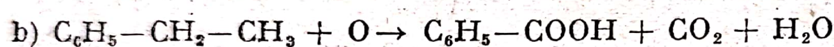


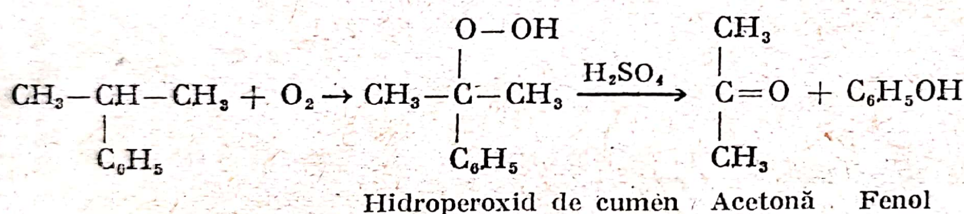


3. Să se scrie ecuaţia reacţiei de oxidare cu reactiv Bayer a etilbenzenului; oxidarea sa energică, şi cu oxigen din aer a izopropilbenzenului, arătînd comportarea ultimului produs faţă de H_2SO_4 diluat.

Soluţie:

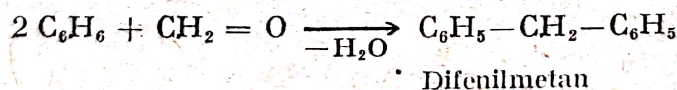






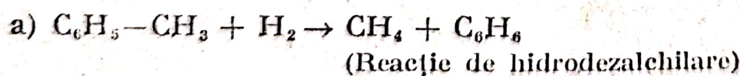
4. Ce produse se obţin prin condensarea benzenului cu formaldehida?

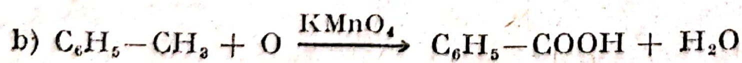
Soluţie:

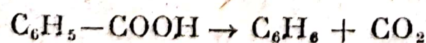


5. Să se arate cum se poate trece de la toluen la benzen!

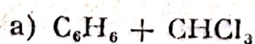
Soluţie:

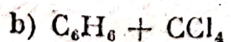


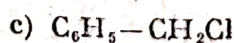




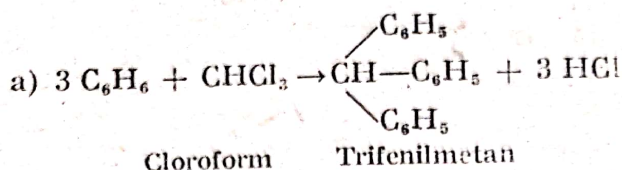
6. Să se aplice reacţia Friedel Crafts în cazurile:

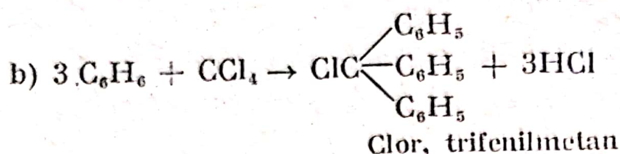


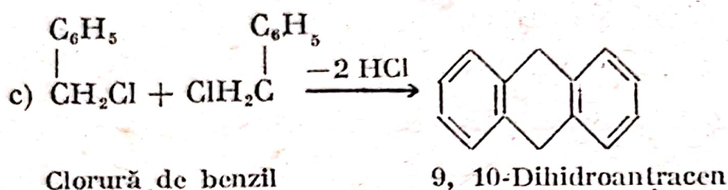




Soluţie :

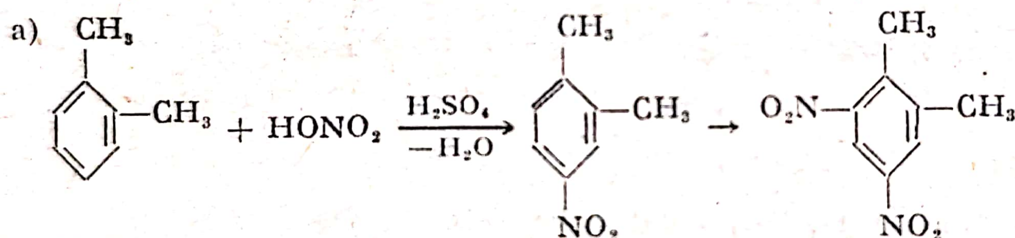


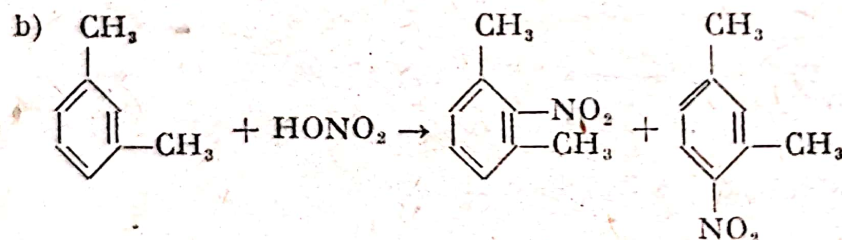


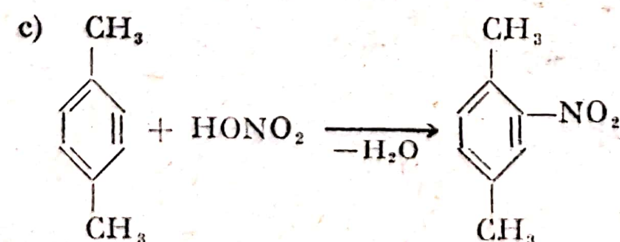


7. Ce produse se obţin prin nitrarea *o, m, p*-xilenului ?

Soluţie :







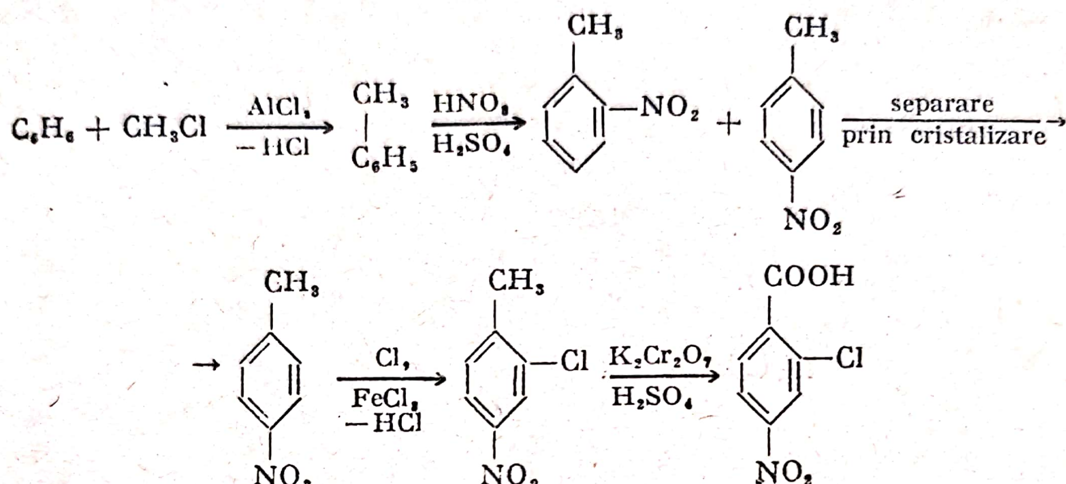
8. Toluenul este insolubil în apă. Un chimist foloseşte toluenul pentru a extrage o substanţă organică dintr-o soluţie apoasă într-o pîlnie de separare. După agitarea lichidelor şi separarea lor, îşi dă seama că nu ştie care din straturi este toluenul. Cum se poate afla acest lucru ?

Soluție :

Un mililitru din stratul inferior poate fi separat cu o pîlnie de separare. Dacă se adaugă la o probă o cantitate oarecare de apă și rezultă o soluție omogenă, stratul inferior este apos.

9. Să se sintetizeze acidul 2-clor-4-nitrobenzoic din benzen.

Soluție :



10. Să se arate cum se separă benzenul de tiofen, deoarece prin distilare simplă nu se pot separa datorită punctelor de fierbere apropiate.

Soluție :

În ultimul timp se folosește Ni Raney pentru îndepărtarea tiofenului din benzen. În acest scop, se fierbe amestecul 15 minute (100 ml C_6H_6 + 10 g Ni Raney).

Se filtrează și se usucă pe $CaCl_2$ anhidră și se distilă.

11. Cum se identifică prezența hidrocarburilor aromatice în benzină ?

Soluție :

Proba cu acid sulfuric permite recunoașterea și dozarea aromatelor în benzine (se ia 10 ml H_2SO_4 cu $\rho = 1,84$ și 3 g P_2O_5). La 1 ml de benzină se adaugă 3 ml amestec și se agită. Hidrocarburile aromatice se dizolvă în acid sulfuric și volumul inițial se micșorează.

12. Un amestec de toluen și benzen conține 8 % hidrogen. Care este compoziția procentuală a amestecului.

Soluție :

Se notează masa benzenului cu m și masa toluenului cu n.

$M_{C_6H_6} = 78$ u.a.m.

$M_{C_6H_5-CH_3} = 92$ u.a.m.

92 g $C_6H_5-CH_3$ .... 8 g H

n g .... t

$$t = \frac{8n}{92} = \frac{2n}{23}$$

$78 \text{ g } C_6H_6 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 6 \text{ g } H_2$

$m \text{ g } C_6H_6 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots x$

$$x = \frac{6m}{78} = \frac{m}{13} \qquad \frac{\frac{m}{13} + \frac{2n}{23}}{m + n} = \frac{8}{100} = \frac{2}{25}$$

$$\frac{23m + 26n}{23 \cdot 13(m + n)} = \frac{2}{25}$$

$$25(23m + 26n) = 46 \cdot 14(m + n) = 757m + 650n = 598\ m + 598n.$$

$$23m = 52n.$$

De unde

$$\frac{m}{n} = \frac{52}{23} \qquad \frac{m}{m + n} = \frac{52}{23 + 52} \cdot 100 = 69\% \text{ și}$$

$$\frac{m}{m + n} = p\% \rightarrow n = 31\%.$$

13. O hidrocarbură aromatică are formula brută C_3H_4. Știind că această hidrocarbură nu decolorează apa de brom, că prin oxidare formează un acid cu formula brută $C_3H_2O_2$ care prin decarboxilare dă benzen, se cere:

1) Care va fi formula moleculară a hidrocarburii aromatice și a acidului rezultat prin oxidare?

2) Ce formule de structură pot corespunde formulelor moleculare stabilite (hidrocarbură și acid)?

3) Care va fi formula de structură a hidrocarburii respective, știind că acidul rezultat prin oxidare nu poate forma o anhidridă ciclică?

4) Ce volum de aer (20% O_2) în condiții normale sînt necesare pentru a oxida 40 g hidrocarbură la acidul menționat?

5) Care va fi cantitatea de acid și de benzen care se poate obține din cele 40 g de hidrocarbură?

Rezolvare

1) Știind că hidrocarbura se transformă în benzen și nu are caracter nesaturat, urmează că hidrocarbura C_3H_4 este o hidrocarbură din seria benzenului avînd formula brută C_nH_{2n-6}.

Formula moleculară = (formula brută)$_x$

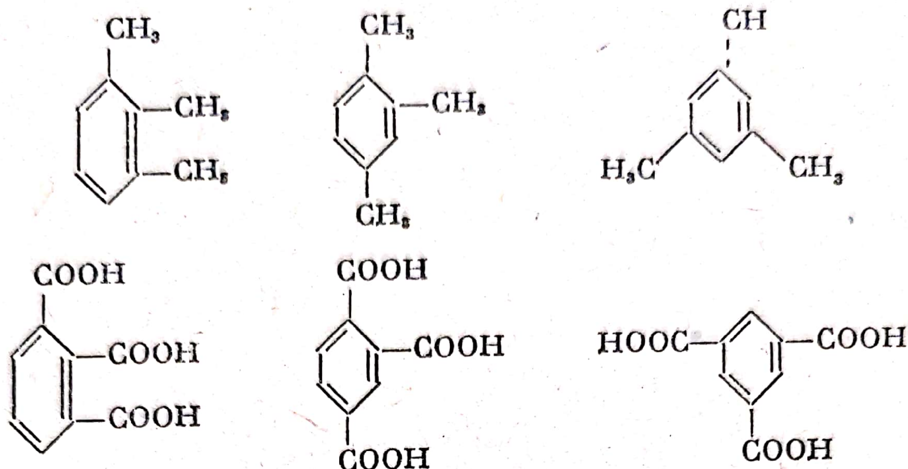
$x = 2$ corespunde la C_6H_8
$x = 4$ corespunde la $C_{12}H_{16}$
$x = 5$ corespunde la $C_{15}H_{20}$
nu sînt în acord cu formula C_nH_{2n-6}

$x = 3$ corespunde la C_9H_{12} și corespunde formulei generale C_nH_{2n-6}.

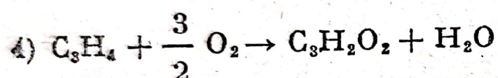
Deci formula moleculară a hidrocarburii este C_9H_{12}.

2) Formula moleculară a acidului este $C_9H_6O_6$. Din formula moleculară a acidului se vede că este un acid tricarboxilic care nu poate proveni decît din trimetil benzen.

3. Structurile posibile sînt :



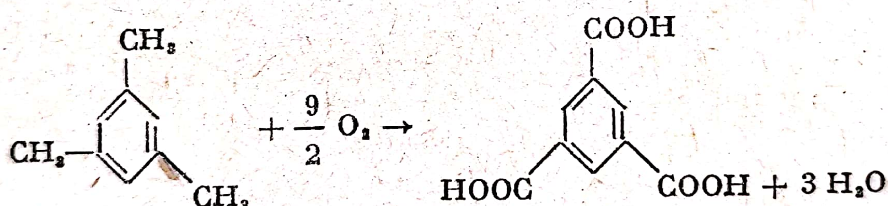
Primii doi acizi, avînd doi carboxili vecini, pot forma anhidride ciclice. Numai ultimul nu poate forma. Hidrocarbura aromatică este deci mezitilenul.



4) $C_3H_4 + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow C_3H_2O_2 + H_2O$

C_3H_4 are masa moleculară 40, deci la 40 g hidrocarbură sînt necesari $3/2 \times 22,4$ l O_2 = = 33,6 l O_2.

Aer necesar va fi $33,6 \times 5 = 168$ l aer.



la 120 g hidrocarbură = ...$9/2 \times 22,4$ l O_2

40 g hidrocarbură = ...$x = 33,6$ l O_2

Aer = $33,6 \times 5 = 168$ l aer.

5) $C_3H_4 \rightarrow C_3H_2O_2$

40 g .... 70 g acid

$C_9H_{12} \rightarrow C_6H_6$

120 g .... 78 g C_6H_6

40 g x

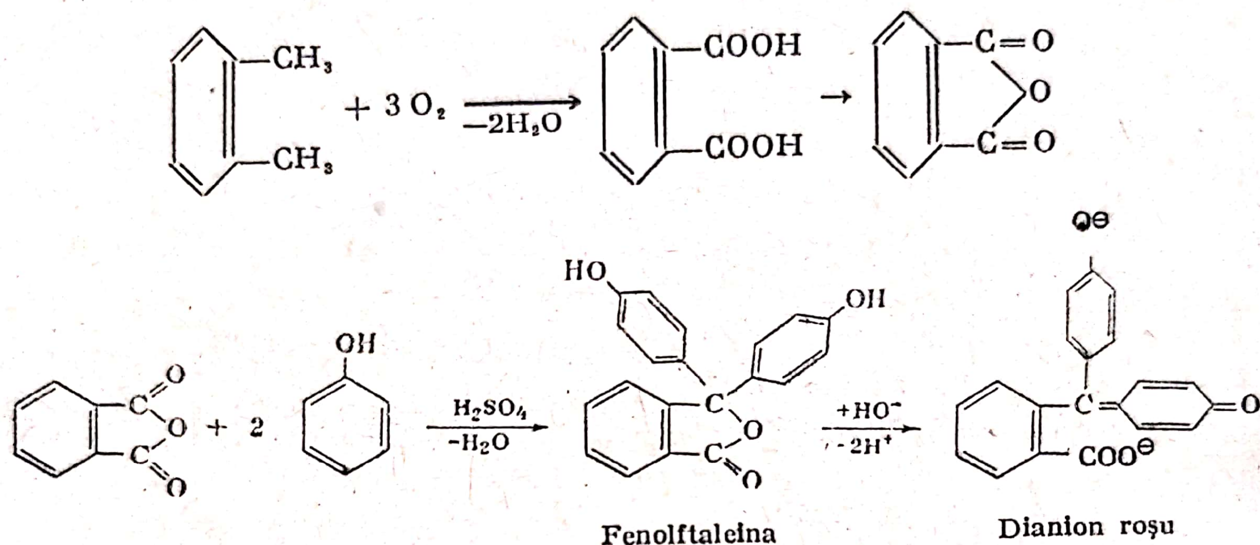
$$x = \frac{40 \times 78}{120} = 26 \text{ g } C_6H_6.$$

14. Să se arate cum s-ar putea pune în evidență ortoxilenul dintr-un amestec de izomeri *o, m, p,* xileni pe cale chimică.

Soluţie :

Prin oxidare, deoarece ortoxilenul formează acid ortoftalic care se deshidratează trecînd în anhidridă ftalică.

Apoi din anhidridă ftalică prin condensare cu fenol în mediu acid la temperatură ridicată se obţine fenolftaleina care se înroşeşte în mediu bazic



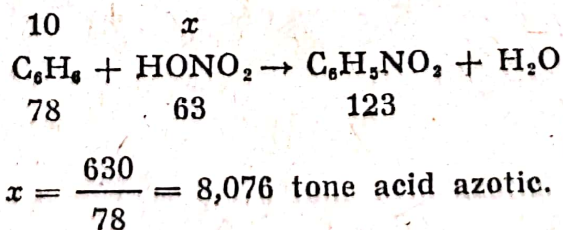
Fenolftaleina

Dianion roşu

15. Se nitrează benzenul cu un amestec nitrant cu următoarea compoziţie: 40% HNO_3 56% H_2SO_4 şi 4% H_2O. Pentru a nitra 10 t benzen, de ce cantitate de amestec nitrant este nevoie, ştiind că acidul azotic, se introduce în fabricaţie într-un exces de 2% faţă de cantitatea necesară ? Ce cantitate de acid sulfuric se găseşte în amestecul nitrant ? Dacă pentru prepararea amestecului nitrant s-a utilizat acid azotic 98% concentraţie, ce concentraţie va trebui să aibă soluţia de acid sulfuric, utilizată la prepararea amestecului nitrant, pentru respectarea compoziţiei amestecului.

Soluţie :

Se calculează, conform reacţiei de nitrare, cantitatea de acid azotic



$$\overset{10}{\underset{78}{C_6H_6}} + \overset{x}{\underset{63}{HONO_2}} \rightarrow \underset{123}{C_6H_5NO_2} + H_2O$$

$$x = \frac{630}{78} = 8{,}076 \text{ tone acid azotic.}$$

Se calculează excesul de acid azotic

$$\frac{8{,}076 \cdot}{100} = 0{,}16152 \text{ t}$$

Total acid azotic = 8,076 + 0,1652 = 8,92 t.

Se calculează cantitatea de amestec nitrant:

$$\frac{8{,}92 \cdot 100}{40} = 22{,}3 \text{ t.}$$

Cantitatea de acid sulfuric din amestecul nitrant este:

$$\frac{22,3 \cdot 56}{100} = 12,48 \text{ t.}$$

Cantitatea de apă din amestecul nitrant este:

$$\frac{22,3 \cdot 4}{100} = 0,892 \text{ t.}$$

Se calculează cantitatea de apă din soluția de 98% de HNO_3

$$x = \frac{8,92 \cdot 2}{98} = 0,182.$$

Se calculează cantitatea de apă ce trebuie s-o conțină H_2SO_4 pentru respectarea compoziției amestecului nitrant.

$0,892 - 0,182 = 0,71$. Masa soluției de H_2SO_4 va fi: $12,48 + 0,71 = 13,19$ t.

Concentrația soluției de H_2SO_4 este: 13,19 t soluție ...... 12,48t = 94,61%.

100 t x

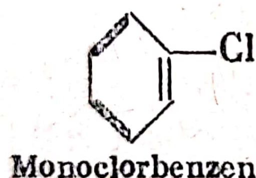
3. FUNCȚIUNI ORGANICE

3.1. COMPUȘI HALOGENAȚI

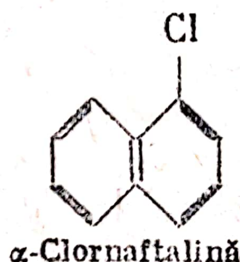
Definiție. Compușii halogenați sînt substanțe organice care se obțin prin substituirea unuia sau mai multor atomi de hidrogen din moleculele diverselor hidrocarburi, cu atomi de halogen.

Formula generală : R—X ; X=F, Cl, Br, I.

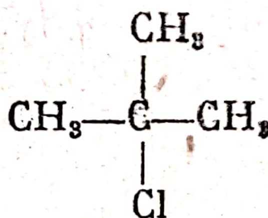
Nomenclatură : Denumirea lor se formează luînd în considerare atît hidrocarbura de la care derivă cît și felul, numărul și poziția atomilor de halogeni. De exemplu : CH_3Cl — clormetan, $CHCl_3$ — triclormetan (cloroform)



Monoclorbenzen



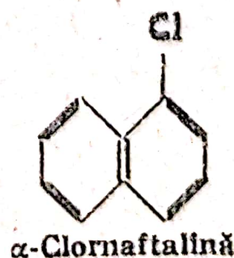
α-Clornaftalină



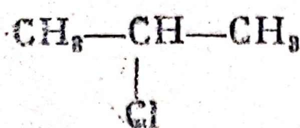
2-Clor, 2-metilpropan.

Izomeri. a) După locul ocupat de atomul sau atomii de halogen în moleculă apar izomeri de poziție :

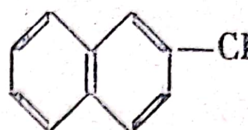
1-Clorpropan



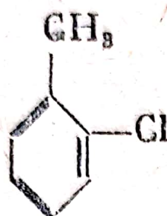
α-Clornaftalină



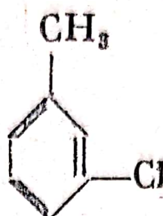
2-Clorpropan



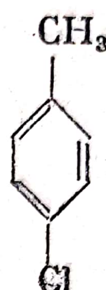
β-Clornaftalină



o-Clortoluen

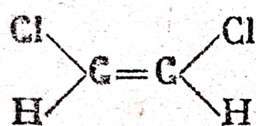


m-Clortoluen

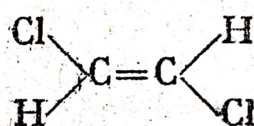


p-Clortoluen

b) Izomeri geometrici — la derivaţi halogenaţi legaţi de atomii de carbon ai dublei legături :



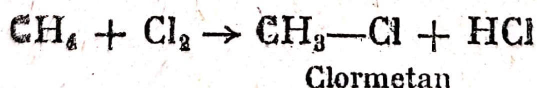
cis-Dicloretenă



trans-Dicloretenă

Metode de obţinere. 1) Halogenarea directă care cuprinde : reacţii de substituţie şi reacţii de adiţie de halogeni la legăturile duble, triple sau hidrocarburi aromatice.

Reacţiile de substituţie întîlnite la alcani, cicloalcani, alchene şi la catena laterală a hidrocarburilor aromatice sînt reacţii înlănţuite care cuprind trei etape : iniţiere, propagare şi întreruperea lanţului.



$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow \underset{\text{Clormetan}}{CH_3{-}Cl} + HCl$$

$$CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + HCl$$

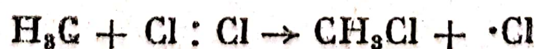
$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow CHCl_3 + HCl$$

$$CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + HCl$$

Reacţia de iniţiere

$$Cl : Cl \xrightarrow{\text{lumină}} 2\ Cl\cdot$$

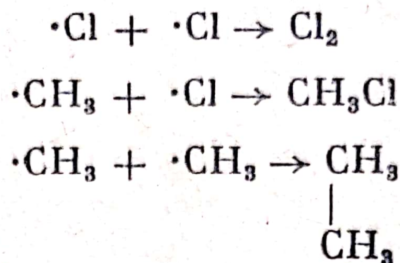
Reacţia de propagare



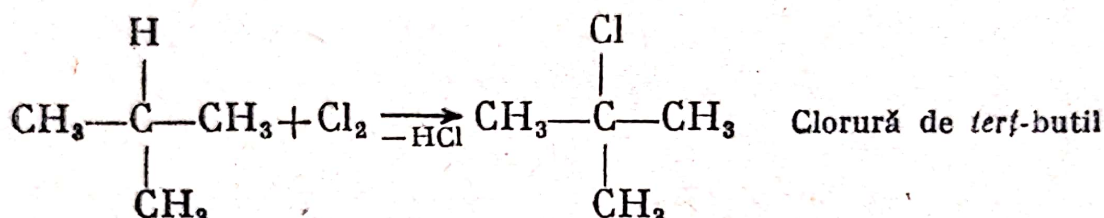
$$\cdot Cl + H : CH_3 \rightarrow HCl + \cdot CH_3$$

$$H_3C + Cl : Cl \rightarrow CH_3Cl + \cdot Cl$$

Reacția de întrerupere

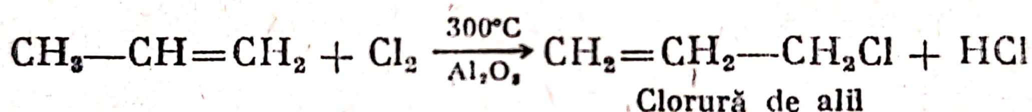


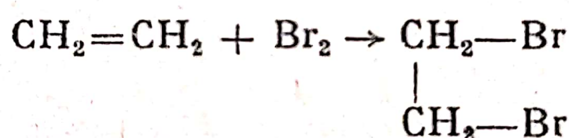
Cel mai ușor se substituie un carbon terțiar și cel mai greu un carbon primar



Dintre halogeni cel mai energic este Cl_2, cel mai slab este I_2. Halogenarea alcanilor are loc și în absența luminii dar în acest caz se lucrează la temperatură ridicată.

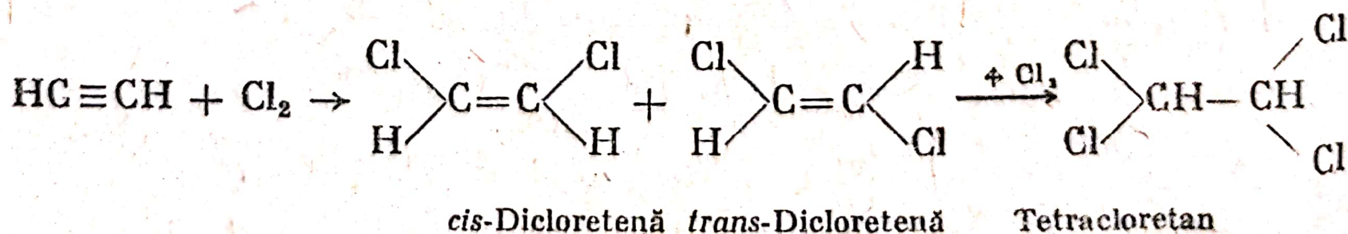
Halogenarea alchenelor



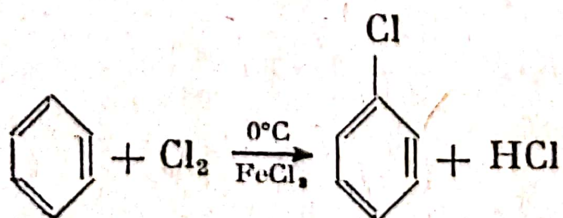


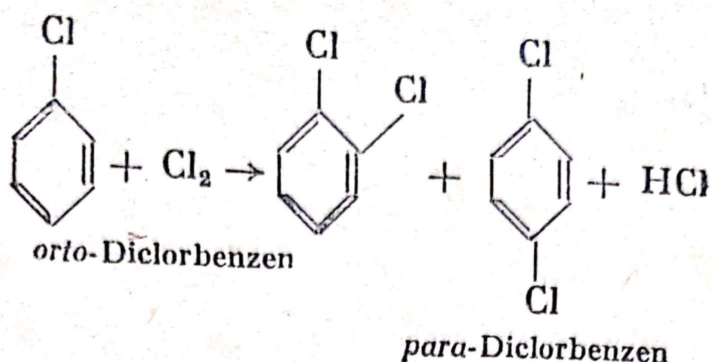
Adiția de brom la alchene se folosește în chimia analitică pentru dozarea calitativă și cantitativă a dublei legături.

Halogenarea alchinelor



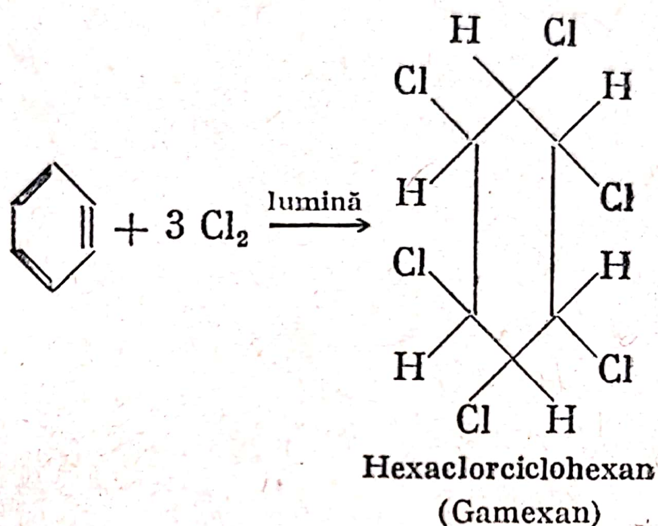
Halogenarea hidrocarburilor aromatice :



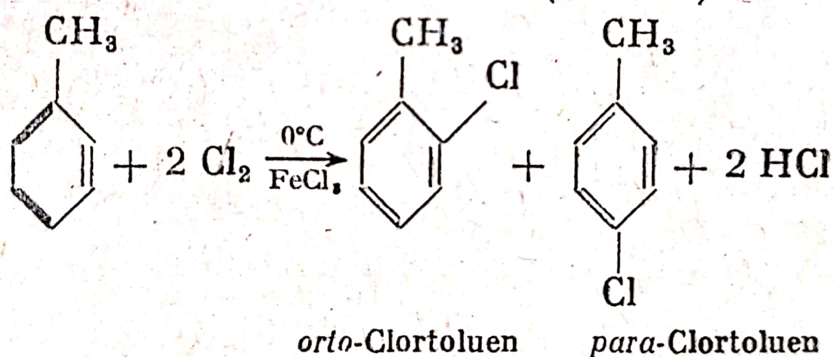


orto-Diclorbenzen

para-Diclorbenzen

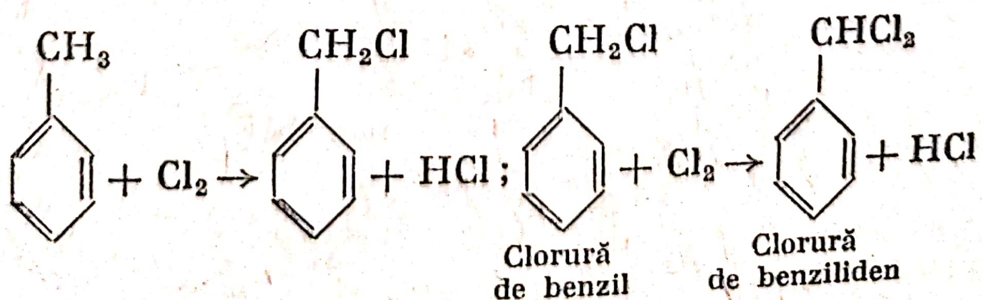


Hexaclorciclohexan
(Gamexan)



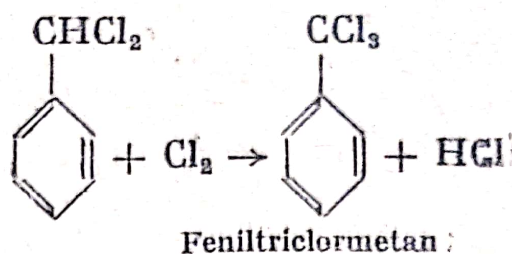
orto-Clortoluen *para*-Clortoluen

Reacţia prezintă acelaşi mecanism ionic ca la clorurarea benzenului. Dacă se lucrează însă la lumină sau la temperatură de peste 110°C clorul intră în catena laterală. În acest caz reacţia are loc prin radicali şi atomi liberi

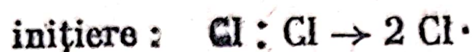


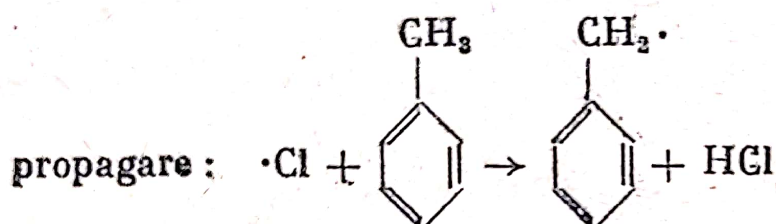
Clorură de benzil

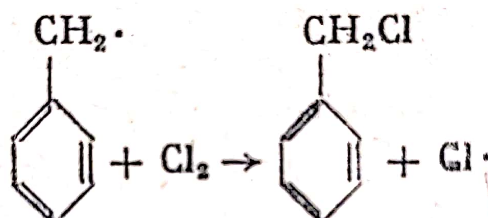
Clorură de benziliden



mecanism :



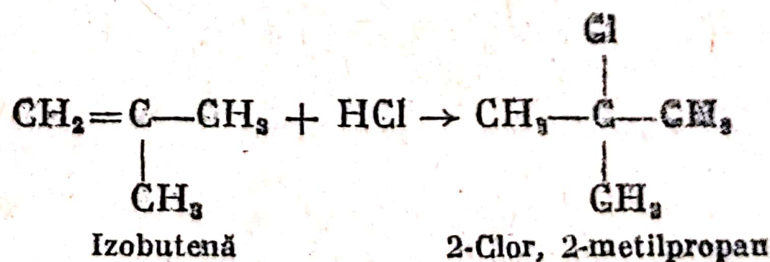


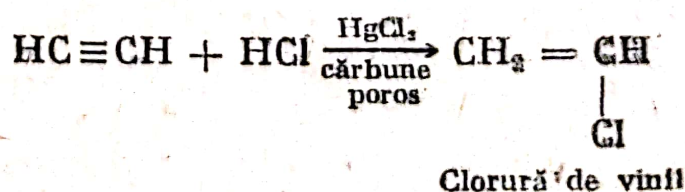


. . . .

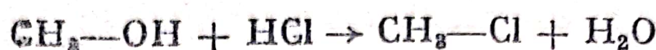
. . . .

2) Adiția hidracizilor la alchene și alchine conform regulii lui Markovnikov care arată că atomul de halogen se leagă de atomul de carbon cel mai sărac în hidrogen :





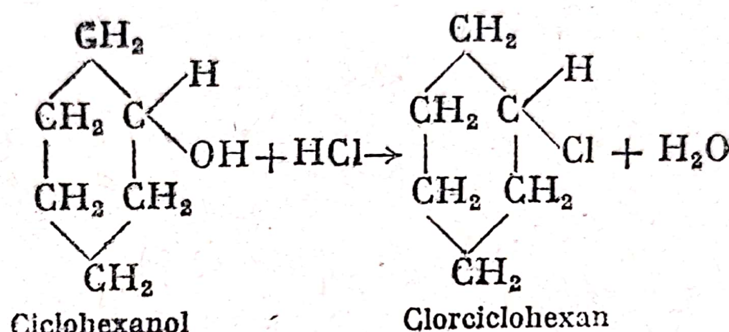
Obținerea compușilor halogenați din alcooli, aldehide și cetone:

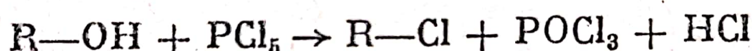


$$CH_3—OH + HCl \rightarrow CH_3—Cl + H_2O$$

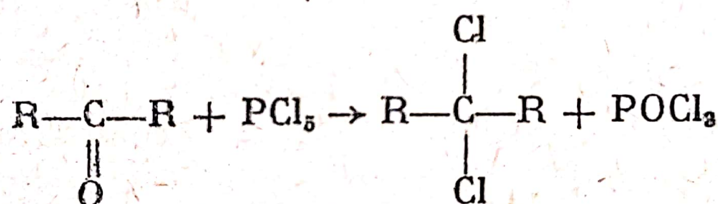
$$CH_3—CH_2—OH + HCl \rightarrow CH_3—CH_2—Cl + H_2O$$

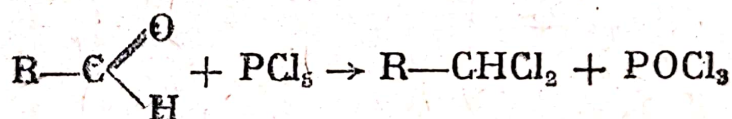
(Kelen)





$$R—OH + PCl_5 \rightarrow R—Cl + POCl_3 + HCl$$





$$R—CHO + PCl_5 \rightarrow R—CHCl_2 + POCl_3$$

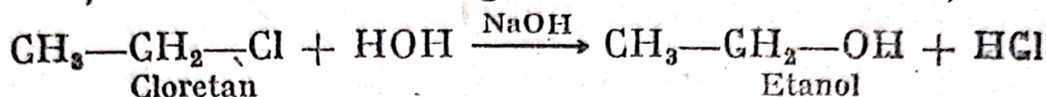
Proprietăți fizice. Proprietățile fizice depind în mare măsură de natura halogenului. Clormetanul CH_3Cl este gaz cu p.f.—24°C. Cloretanul este gaz ușor lichefiabil p.f. +12°C. Clorura de vinil $CH_2=CH—Cl$ este gaz cu p.f.=14°C. Clorbenzenul C_6H_5Cl, cloroformul $CHCl_3$, tetraclorura de carbon CCl_4 sînt lichide. Dintre derivații bromurați CH_3Br este gaz, iar derivații iodurați toți sînt lichizi sau solizi. Punctele de fierbere și densitatea cresc de la derivații florurați la cei iodurați. Derivații halogenați pot avea structură polară sau nepolară. Cei nepolari sînt insolubili în apă, solubili în eter, alcooli. Cei cu structură polară sînt puțin solubili în apă. Clorurile și bromurile inferioare de alchil au miros dulceag și proprietăți anestezice.

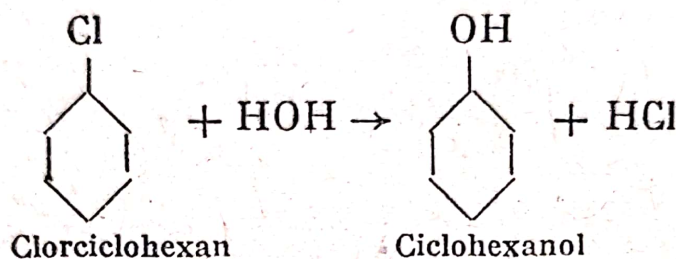
Proprietăţi chimice

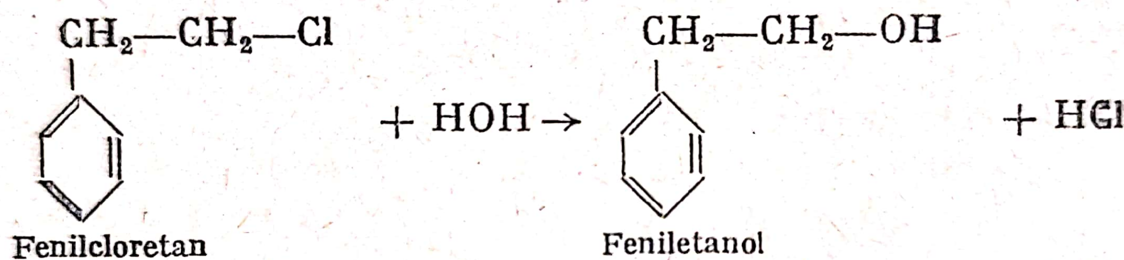
1. Reacţia de hidroliză

Prin încălzire cu soluţii diluate bazice trec în alcooli. După modul cum se comportă la hidroliză se clasifică în:

a) derivaţi halogenaţi cu reactivitate normală (derivaţi ai alcanilor, cicloalcanilor şi aromatici cu halogenul în catena laterală).

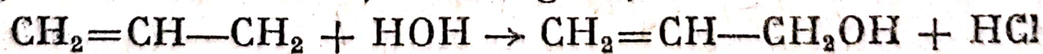




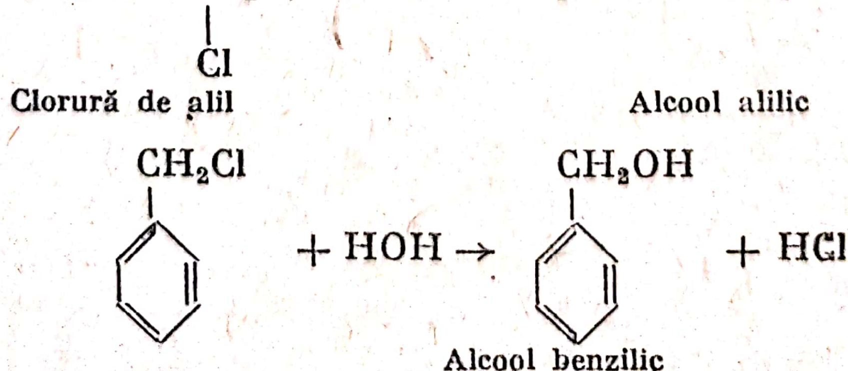


b) derivaţi cu reactivitate mărită (derivaţi cu atomul de halogen vecin dublei legături sau nucleului aromatic). Reactivitatea lor mărită se explică prin deplasarea de electroni π care au loc avînd ca efect formarea unui carbocation în urma ruperii legăturii $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-X$

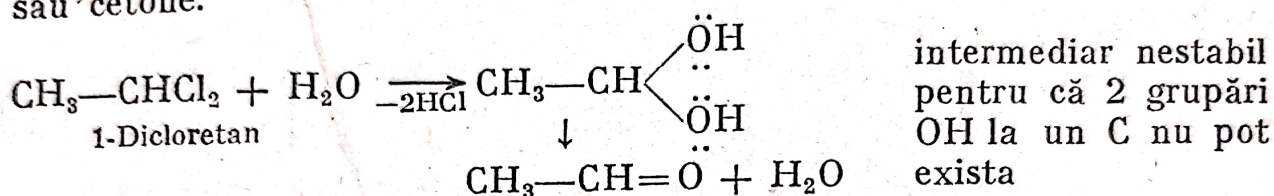
Datorită acestei tendinţe de ionizare aceşti compuşi hidrolizează uşor faţă de restul derivaţilor halogenaţi:



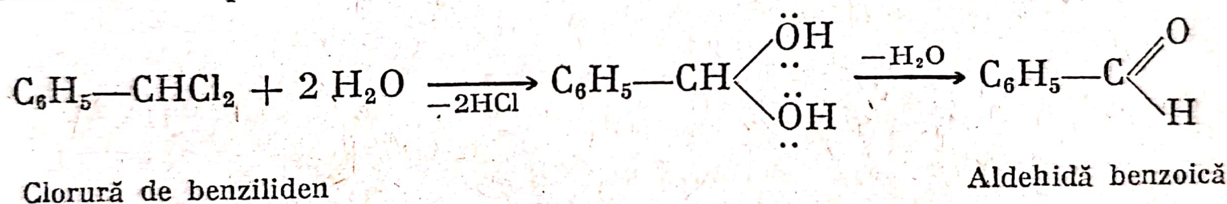
Clorură de alil — Alcool alilic



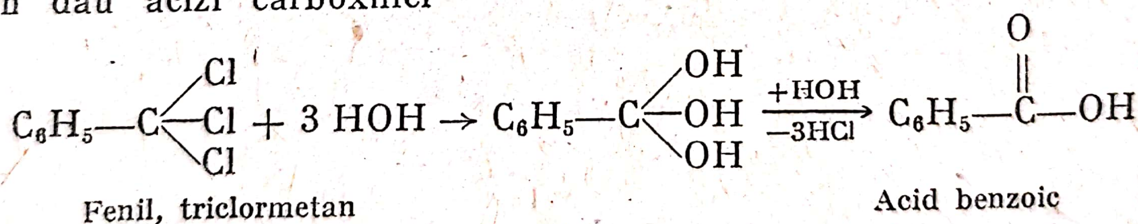
c) derivații halogenați cu reactivitate scăzută conțin atomul de halogen legat direct de un nucleu aromatic sau de atomul de carbon implicat într-o dublă legătură. Reactivitatea lor scăzută se datorește conjugării unei perechi de electroni p ai halogenului cu electronii π ai nucleului aromatic sau ai legăturii π, ca urmare densitatea de electroni la atomul de halogen scade și legătura —C—X se întărește. Derivații dihalogenați la același atom de carbon formează prin hidroliză aldehide sau cetone.

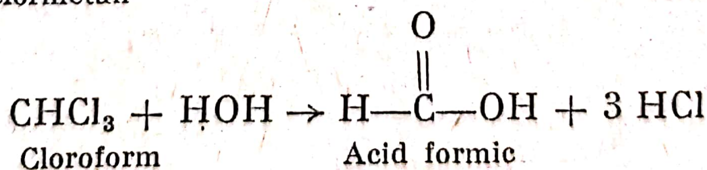


Fiind vecine în spațiu protonul unei grupe OH este atras de o pereche de electroni p ai oxigenului de la grupa vecină eliminîndu-se o moleculă cu apă cu formare de aldehidă sau cetonă:

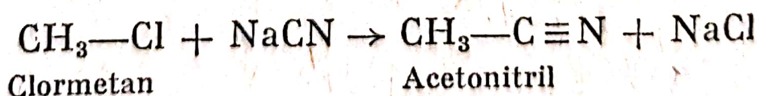


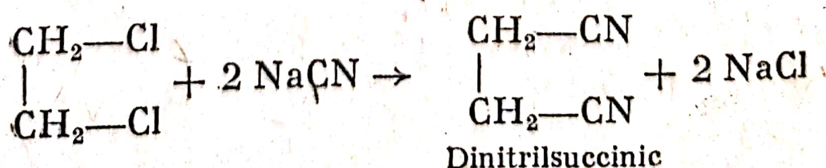
Compușii trihalogenați cu atomii de halogen la același atom de carbon dau acizi carboxilici





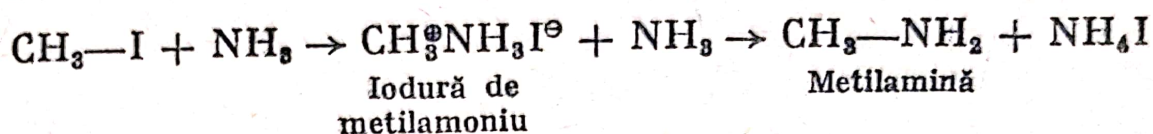
2. Sinteza de nitrili





Reacţia este importantă prin faptul că se creează o legătură între doi atomi de carbon. Nu se folosesc derivaţi halogenaţi aromatici deoarece au reactivitate scăzută.

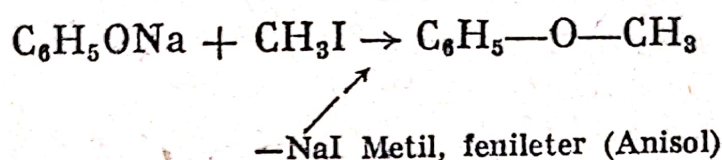
3. Sinteze de amine (alchilare Hoffmann)



$$CH_3—I + NH_3 \rightarrow CH_3^{\oplus}NH_3I^{\ominus} + NH_3 \rightarrow CH_3—NH_2 + NH_4I$$

Iodură de metilamoniu; Metilamină

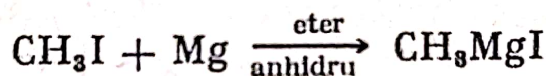
4. Sinteze de eteri ai fenolilor sau de eteri micşti R—ONa + R'X (Williamson)



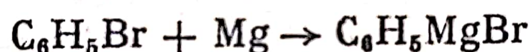
$$C_6H_5ONa + CH_3I \rightarrow C_6H_5—O—CH_3$$

—NaI; Metil, fenileter (Anisol)

5. Sinteze de compuşi organomagnezieni



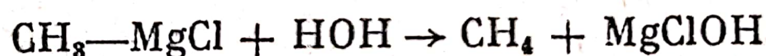
$$CH_3I + Mg \xrightarrow[\text{anhidru}]{\text{eter}} CH_3MgI$$



$$C_6H_5Br + Mg \rightarrow C_6H_5MgBr$$

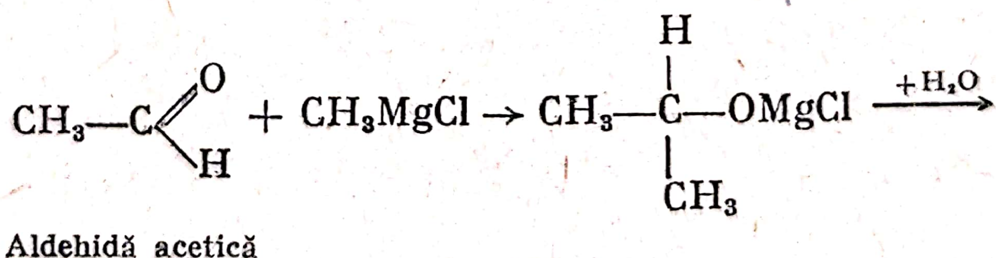
Compuşii organomagnezieni se folosesc în sinteze organice.

a) Sinteze de hidrocarburi prin hidroliză



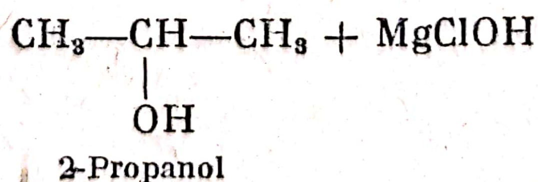
$$CH_3—MgCl + HOH \rightarrow CH_4 + MgClOH$$

b) Sinteze de alcooli prin adiţie de aldehide şi cetone



$$CH_3—CH{=}O + CH_3MgCl \rightarrow CH_3—CH(CH_3)—OMgCl \xrightarrow{+H_2O}$$

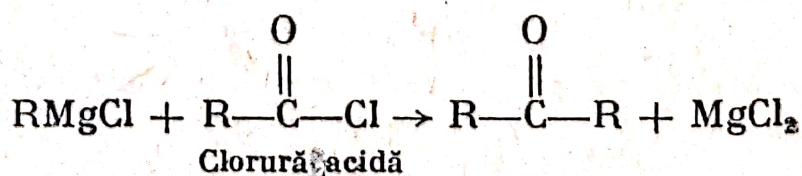
Aldehidă acetică



$$CH_3—CH(OH)—CH_3 + MgClOH$$

2-Propanol

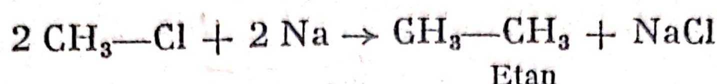
c) Sinteze de cetone



$$RMgCl + R—C(=O)—Cl \rightarrow R—C(=O)—R + MgCl_2$$

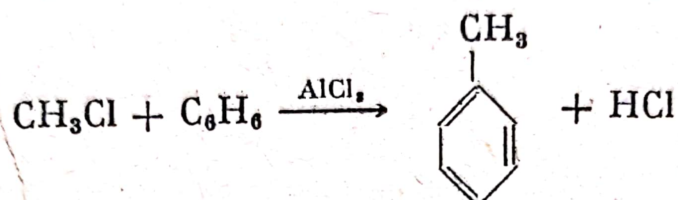
Clorură acidă

6. **Sinteze Würtz de alcani simetrici** (reacţie prin care se măreşte catena de atomi de carbon)



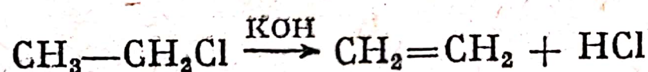
$$2\,CH_3{-}Cl + 2\,Na \rightarrow \underset{\text{Etan}}{CH_3{-}CH_3} + NaCl$$

7. **Reacţii de alchilare Friedel Crafts** (reacţie prin care se măreşte catena de atomi de carbon)



8. **Eliminare de hidracid**

Prin tratare cu soluţie concentrată de baze în mediu alcoolic se obţin alchene



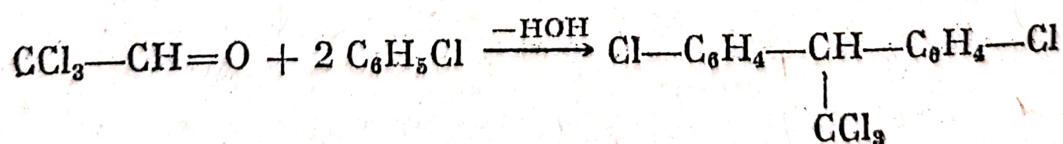
$$CH_3{-}CH_2Cl \xrightarrow{KOH} CH_2{=}CH_2 + HCl$$

Întrebuinţări. $CH_3{-}Cl$ — clormetanul (clorura de metil) şi CF_2Cl_2 diclordifluormetanul numit freon se folosesc ca agenţi frigorifici.

$CH_3{-}CH_2{-}Cl$ (Kelen) se foloseşte ca anestezic local în operaţii chirurgicale.

$CHCl_3$ — cloroformul, CH_2Cl_2 — diclormetanul şi CCl_4 — tetraclorura de carbon, sînt folosite drept solvenţi organici, în plus CCl_4 nu arde şi se foloseşte ca stingător în incendii. Clorura de vinil este folosită la obţinerea PVC necesară producerii unor obiecte de larg consum.

$C_6H_6Cl_6$ — hexaclorciclohexan şi DDT-ul sînt insecticide foarte puternice. DDT-ul se obţine din clorbenzen prin condensare cu cloral:



$$CCl_3{-}CH{=}O + 2\,C_6H_5Cl \xrightarrow{-HOH} Cl{-}C_6H_4{-}\underset{\displaystyle CCl_3}{\underset{|}{CH}}{-}C_6H_4{-}Cl$$

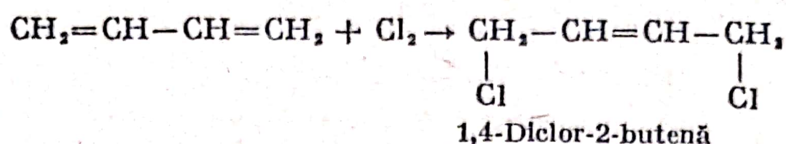
para-para'-Diclordifeniltricloretan

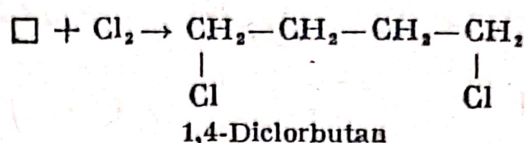
Foarte mulţi derivaţi halogenaţi se folosesc ca medicamente.

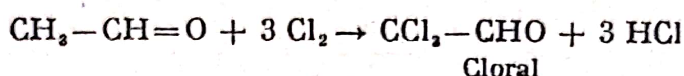
Probleme

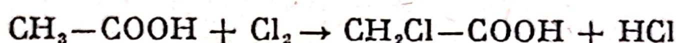
1. Să se arate ce produse se obţin prin reacţia clorului cu susbtanţele: butadienă, ciclobutan, acid acetic, acetaldehidă.

Soluţie :





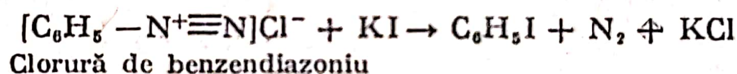




2. Clorbenzenul se obţine din reacţia benzenului cu clorul în prezenţa clorurii ferice. Să se arate de ce iodbenzenul nu se obţine pe această cale şi să se propună o altă metodă de obţinere a sa.

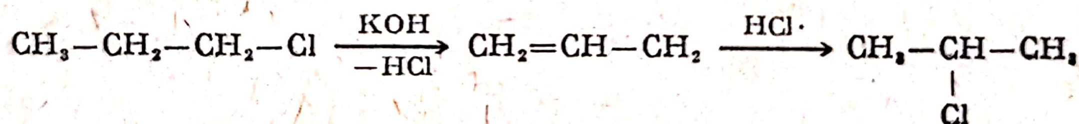
Soluţie :

Iodul se dizolvă în benzen, nu reacţionează cu el şi formează o soluţie violetă. Iodbenzenul se obţine prin tratarea sărurilor de diazoniu cu KI:



3. Să se prepare 2-clorpropan din 1-clorpropan.

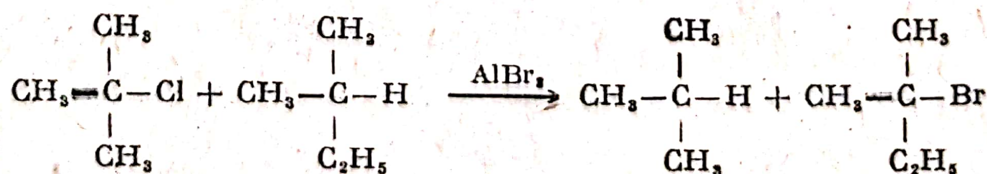
Soluţie :



4. Să se arate ce se întîmplă dacă se lasă în contact, timp scurt clorură de *tert*-butil cu o soluţie de $AlBr_3$ în izopentan.

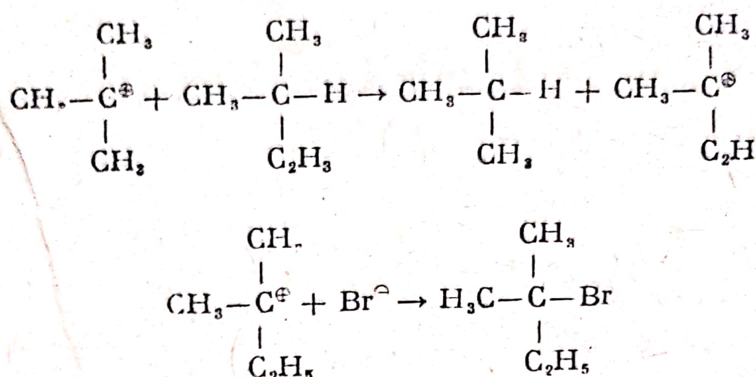
Soluţie :

Se produce un schimb rapid între halogen şi hidrogen :

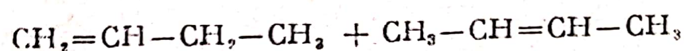


Sub acţiunea bromurii de aluminiu, clorura de *tert*-butil ionizează în : $AlBr_3C^{\ominus}$ şi $(CH_3)_3C^{\oplus}$.

Carbocationul format extrage ionul de hidrură din izopentan, formînd un carbocation al izopentanului, care se combină cu Br dat de $AlBr_3Cl^-$.



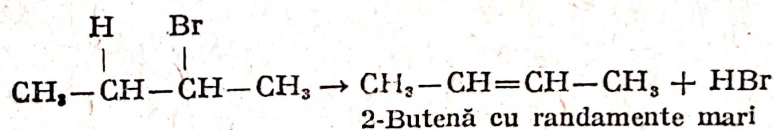
5. Care din alchenele următoare se obțin în proporție mai mare din 2-brombutan?

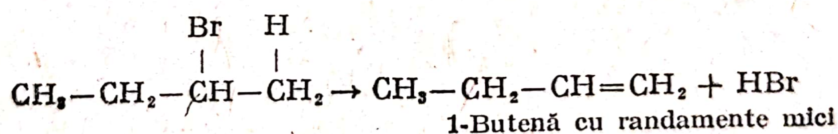


Soluție:

La compușii halogenați efectul inductiv al atomului de brom, mult mai slab este fără influență.

Mersul reacției este hotărît de stabilitatea alchenei:

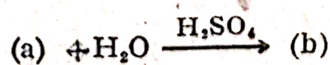


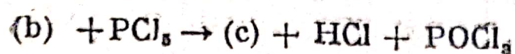


Alchena preferată în această reacție va fi alchena cea mai substituită (regula lui A. M. Zaițev precizează: Atunci cînd se elimină HX din RX se elimină de preferință hidrogen de la atomul de carbon β cel mai sărac în hidrogen: $CH_3-\overset{\beta}{C}H_2-\underset{X}{\overset{\alpha}{C}H}-\overset{\beta}{C}H_3$.

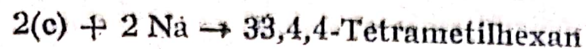
Aceeași regulă este valabilă și la eliminarea apei din alcooli).

6. Să se găsească formulele compușilor reprezentanți prin litere (a), (b), (c) și (d) în suita de reacții

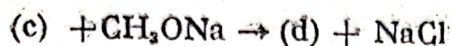




(b) $+ PCl_5 \rightarrow$ (c) $+ HCl + POCl_3$

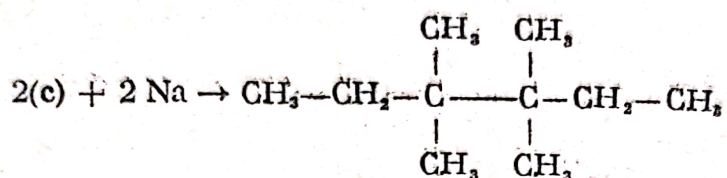


2(c) + 2 Na → 33,4,4-Tetrametilhexan



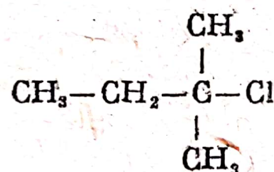
(c) $+ CH_3ONa \rightarrow$ (d) $+ NaCl$

Soluţie :



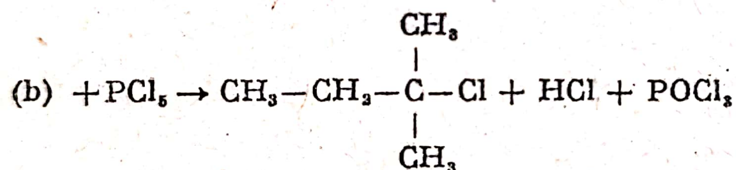
$$2(c) + 2\,Na \rightarrow CH_3-CH_2-C(CH_3)_2-C(CH_3)_2-CH_2-CH_3$$

compusul (c) va fi ;



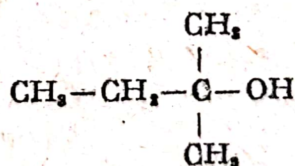
$$CH_3-CH_2-C(CH_3)_2-Cl$$

Din ecuaţia ;



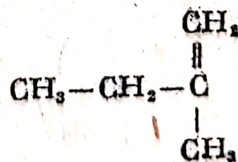
$$(b) + PCl_5 \rightarrow CH_3-CH_2-C(CH_3)_2-Cl + HCl + POCl_3$$

rezultă compusul (b) care este un alcool terţiar

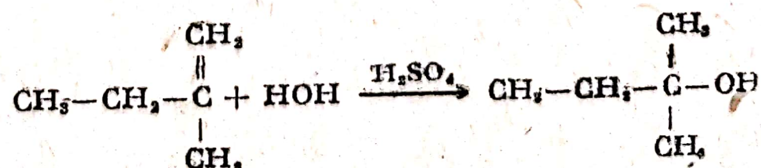


$$CH_3-CH_2-C(CH_3)_2-OH$$

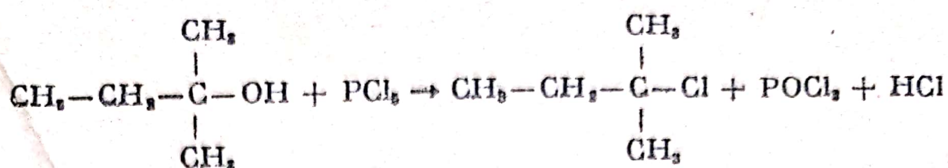
iar compusul (a) va fi o alchenă cu formula :

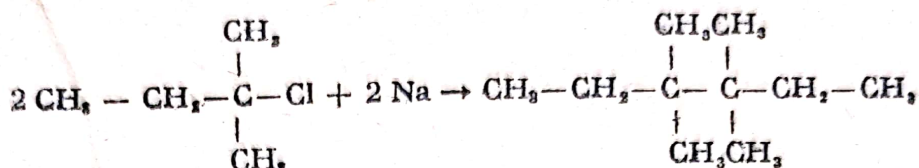


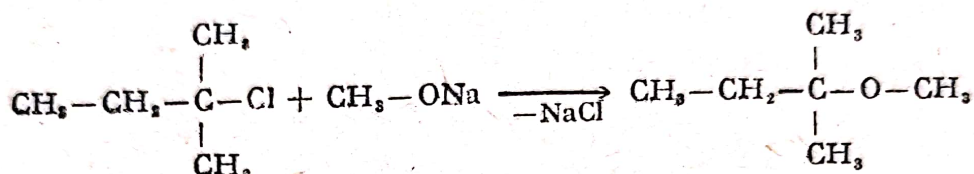
$$CH_3-CH_2-C(=CH_2)-CH_3$$



$$CH_3-CH_2-C(=CH_2)-CH_3 + HOH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3-CH_2-C(CH_3)_2-OH$$







7. Un amestec de cloroform şi tetraclorură de carbon a fost supus analizei elementare S-a stabilit că amestecul conţine 90% Cl_2. Să se calculeze compoziţia procentuală a amestecului.

Soluţie :

$M_{CCl_4} = 154$ u.m.

$M_{CHCl_3} = 119,5$ u.m.

$x + y = 100$

$$\frac{142x}{154} + \frac{106,5y}{119,5} = 90$$

100 g amestec conţine:

x g CCl_4 şi y g CCl_3

$16\,969x + 16\,401y = 1\,656\,270$

$x + y = 100$

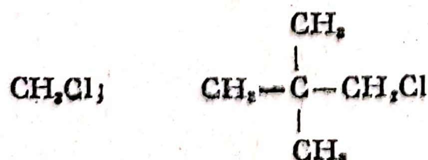
$568x = 16\,170$

Rezultă $x = 28,46\%$

$y = 71,54\%$

3. Ce formule structurale poate avea un derivat halogenat cu formula generală $C_nH_{2n+1}Cl$ ($n \leq 5$) dacă prin tratarea sa cu hidroxid de potasiu concentrat nu rezultă o hidrocarbură gazoasă.

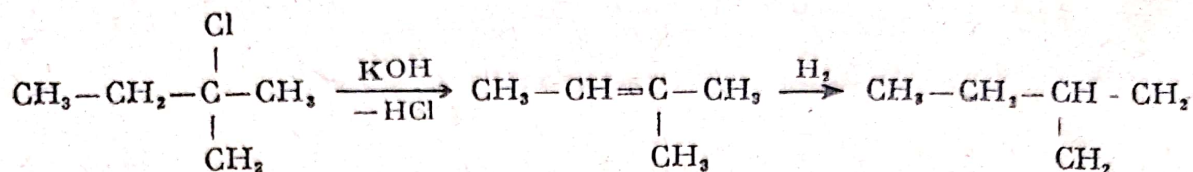
Soluţie :



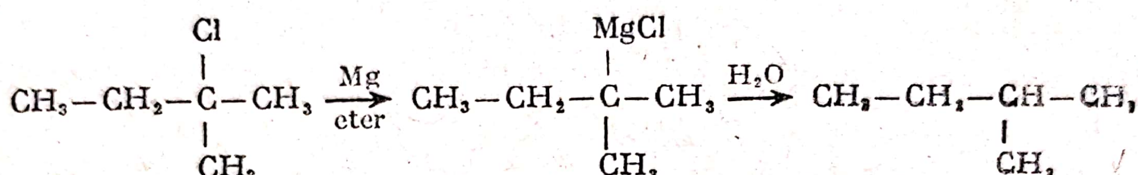
Derivaţii monohalogenaţi cu 2, 3, 4 atomi de carbon formează alchene gazoase.

9. Să se transforme 2-clor-2-metilbutanul în izopentan.

Soluţie :

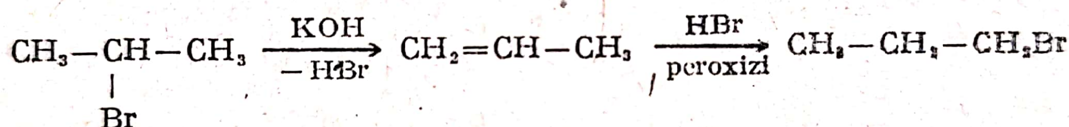


sau



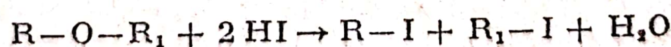
10. Să se transforme 2-brompropanu în 1-brompropan.

Soluţie :



11. La încălzirea unui eter necunoscut cu HI rezultă doi derivaţi ioduraţi (A şi B) şi H_2O. A — conţine 89,4% iod ; B — conţine 64,14% iod. Cei doi derivaţi A şi B trataţi cu KOH concentrat nu formează hidrocarburi gazoase. Să se stabilească structura celor doi derivaţi halogenaţi şi a eterului.

Soluţie :

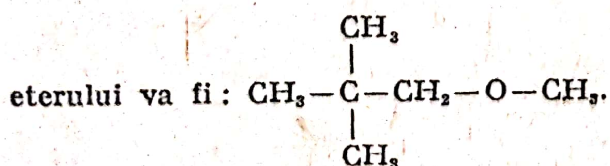


$$R-O-R_1 + 2\,HI \rightarrow R-I + R_1-I + H_2O$$

M_A = masa lui A $\frac{127}{M_A} = 0{,}894$; $M_A = 142$; $\frac{127}{M_B} = 64{,}14$; $M_B = 198$.

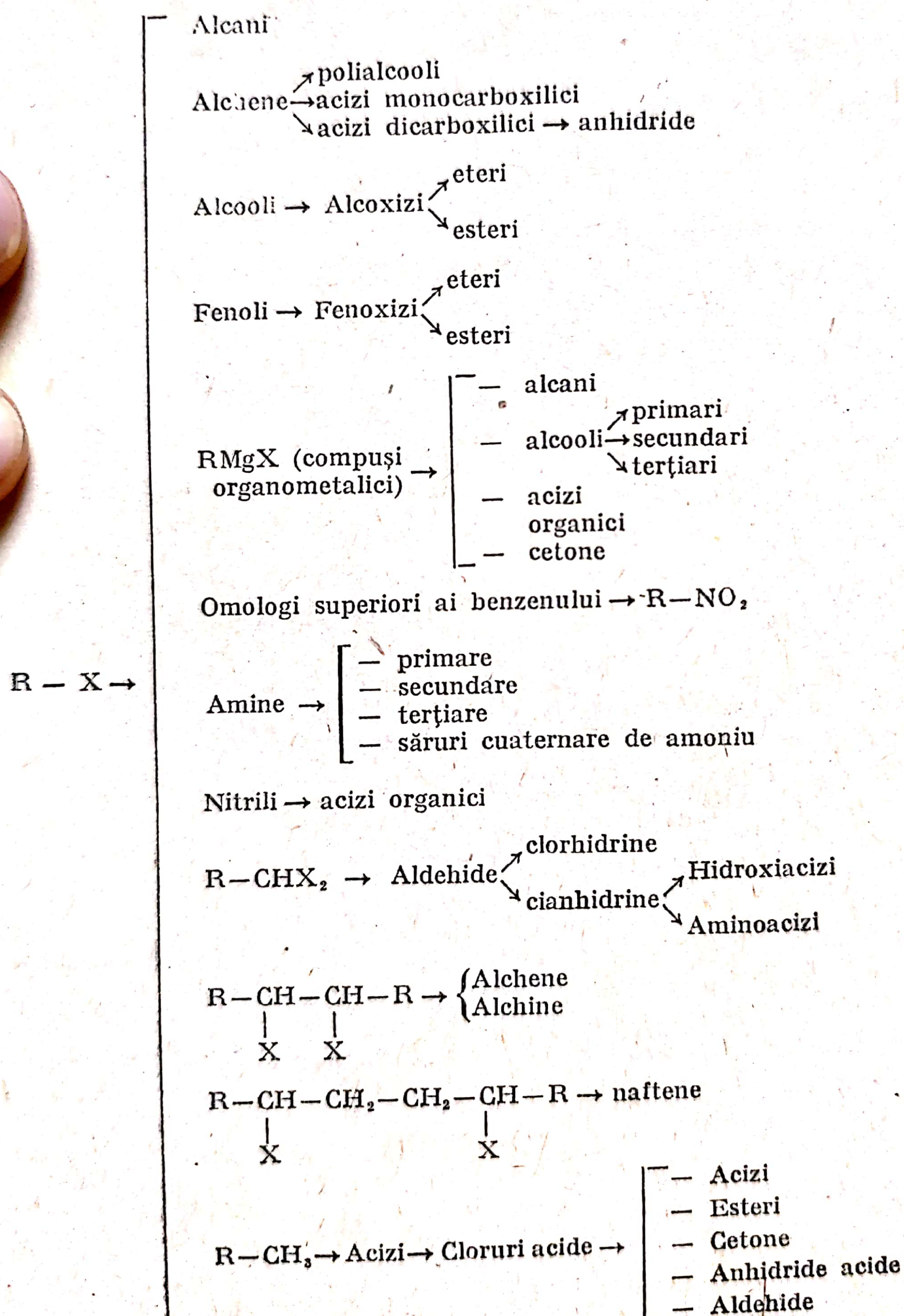
Din formula generală : $C_nH_{2n+1}I$ rezultă că A este CH_3I şi B este $C_5H_{11}I$. Structura

eterului va fi :



12 Se dă schema alăturată și se cer următoarele:

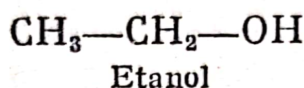
a) Să se scrie și să se explice ecuațiile reacțiilor chimice, cum și utilizările practice și industriale ale acestor transformări:



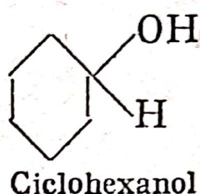
3.2. COMPUŞI HIDROXILICI ORGANICI (ALCOOLI ŞI FENOLI)

Compuşii organici ce conţin în moleculă una sau mai multe grupe hidroxil HO, se împart în : alcooli şi fenoli.

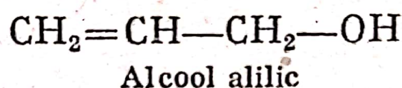
La alcooli grupa HO este legată de partea saturată a unui radical de hidrocarbură. Exemple :



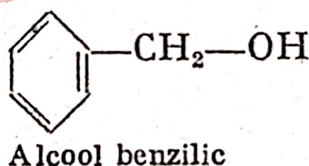
Etanol



Ciclohexanol



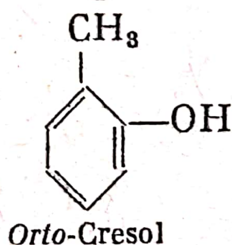
Alcool alilic



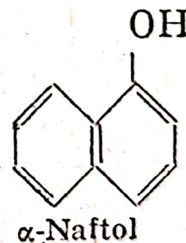
Alcool benzilic

La fenoli grupa HO este legată de un nucleu aromatic. Exemple :

Fenol



Orto-Cresol

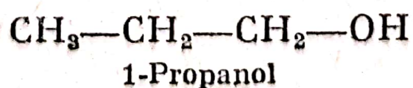


α-Naftol

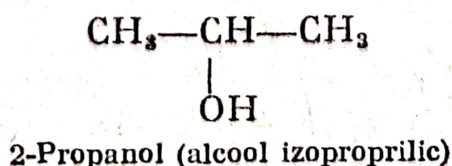
3.2.1. Alcooli

Definiţie. Alcoolii sînt substanţe organice care conţin în molecula lor grupa hidroxil HO legată de partea saturată a unui radical de hidrocarbură.

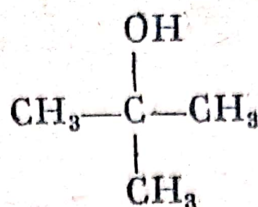
Nomenclatură. Se citesc adăugînd sufixul „ol" la numele hidrocarburii din care provin :



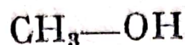
1-Propanol



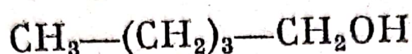
2-Propanol (alcool izoproprilic)



Alcool *terț*-butilic
(2 metil, 2 propanol sau : trimetil carbinol)



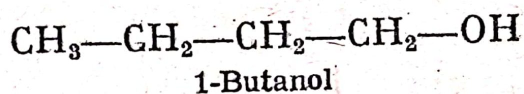
Metanol (carbinol – denumire veche)



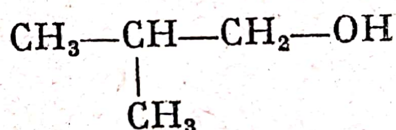
Alcool pentilic (amil ic)

Clasificare : a) După felul atomului de carbon de care se leagă grupa hidroxil se deosebesc :

— alcooli primari : R—CH_2—OH

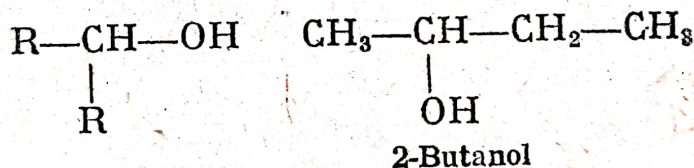


1-Butanol



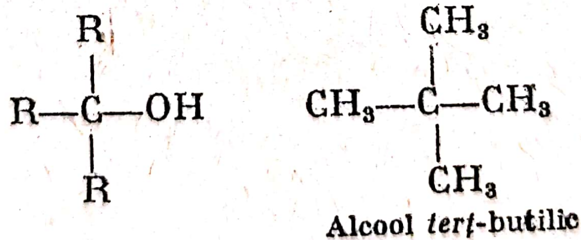
Alcool izobutilic

— alcooli secundari :



2-Butanol

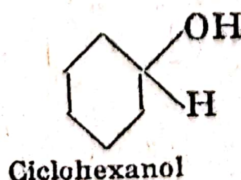
— alcooli terțiari :



Alcool *terț*-butilic

b) După numărul grupelor HO se clasifică în :

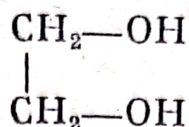
— monoalcool



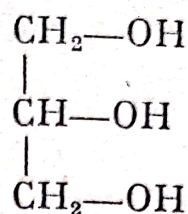
Ciclohexanol

Etanol

— polialcooli :



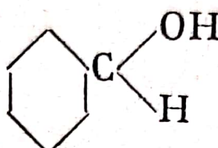
Etilenglicol



Propantriol (glicerină)

c) După felul radicalului, alcoolii pot fi :

— saturați R—CH_2—OH



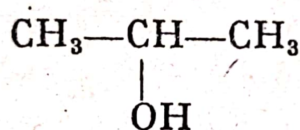
— nesaturați R—CH=CH—CH_2—OH

— aromatici Ar—CH_2—OH

Izomerie

a) Izomeri de poziție după locul ocupat de grupa HO în moleculă.
Exemplu : CH_3—CH_2—CH_2—OH

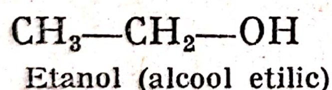
1-Propanol



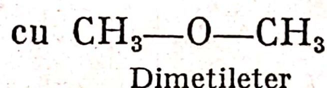
2-Propanol

de la butanol apar 4 izomeri de poziție (v. clasificare).

b) Izomeri de funcțiune cu eterii și fenolii

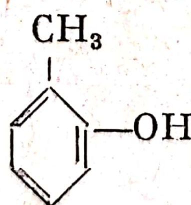


Etanol (alcool etilic)

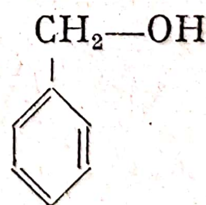


Dimetileter

Fenil, metileter



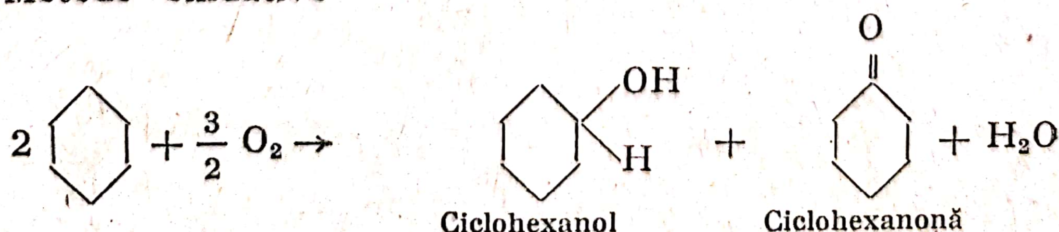
orto-Cresol

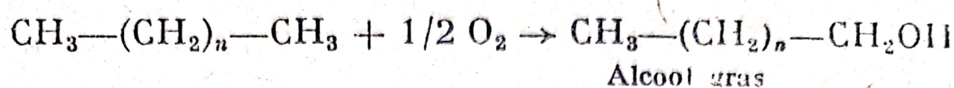


Alcool benzilic

Preparare

1) Metode oxidative



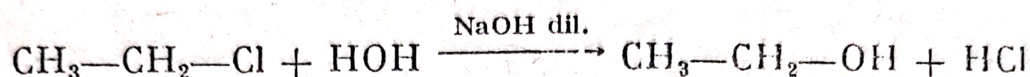


$$CH_3-(CH_2)_n-CH_3 + 1/2\ O_2 \rightarrow CH_3-(CH_2)_n-CH_2OH$$

Alcool gras

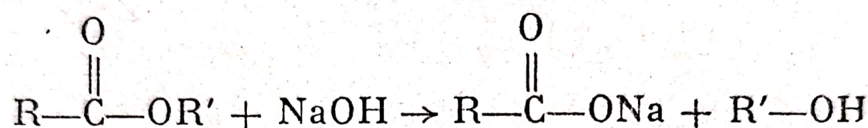
2) Reacţii de hidroliză

a) Derivaţi halogenaţi



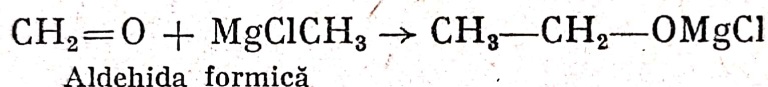
$$CH_3-CH_2-Cl + HOH \xrightarrow{NaOH\ dil.} CH_3-CH_2-OH + HCl$$

b) Esteri



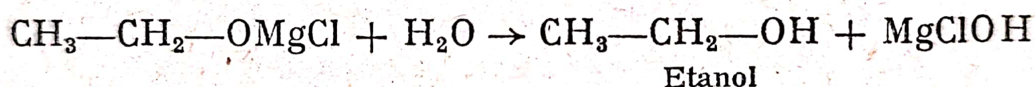
$$R-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-OR' + NaOH \rightarrow R-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-ONa + R'-OH$$

c) Hidroliza compuşilor organomagnezieni adiţionaţi la aldehide şi cetone



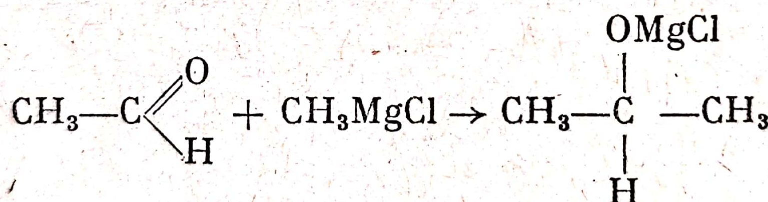
$$CH_2{=}O + MgClCH_3 \rightarrow CH_3-CH_2-OMgCl$$

Aldehida formică



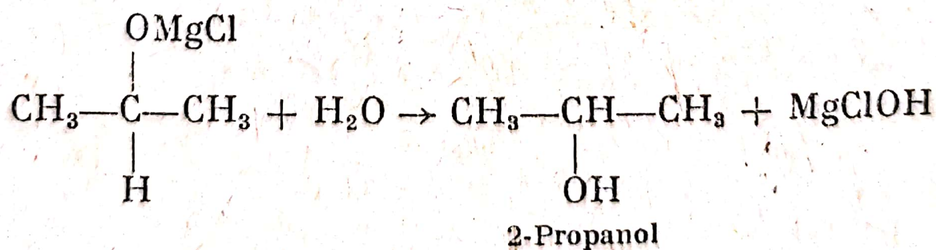
$$CH_3-CH_2-OMgCl + H_2O \rightarrow CH_3-CH_2-OH + MgClOH$$

Etanol



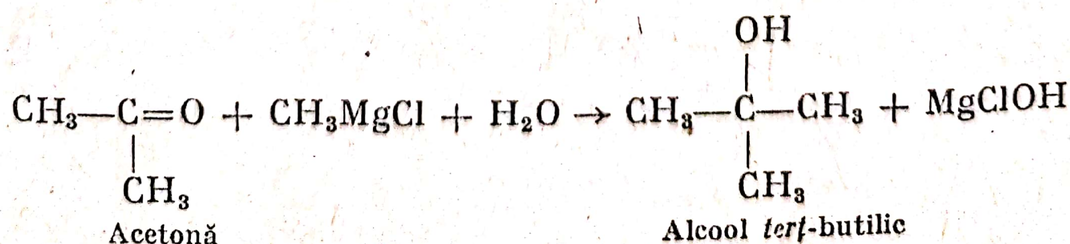
$$CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} + CH_3MgCl \rightarrow CH_3-\underset{\underset{\large H}{|}}{\overset{\overset{\large OMgCl}{|}}{C}}-CH_3$$

Aldehida acetică



$$CH_3-\underset{\underset{\large H}{|}}{\overset{\overset{\large OMgCl}{|}}{C}}-CH_3 + H_2O \rightarrow CH_3-\underset{\underset{\large OH}{|}}{CH}-CH_3 + MgClOH$$

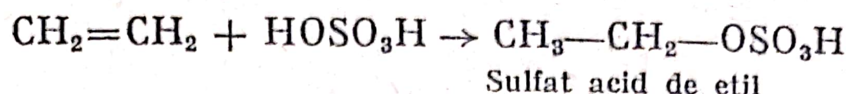
2-Propanol



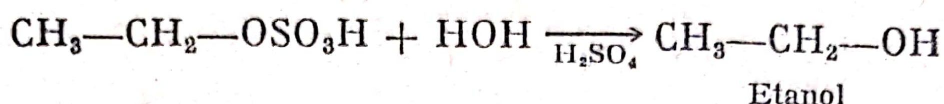
$$CH_3-\underset{\underset{\large CH_3}{|}}{C}{=}O + CH_3MgCl + H_2O \rightarrow CH_3-\underset{\underset{\large CH_3}{|}}{\overset{\overset{\large OH}{|}}{C}}-CH_3 + MgClOH$$

Acetonă — Alcool *tert*-butilic

3) Hidratarea alchenelor, în prezența de H_2SO_4 concentrat:



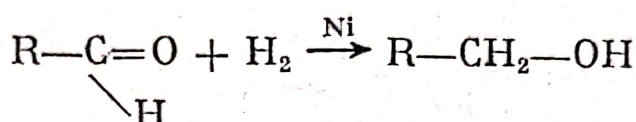
$$CH_2{=}CH_2 + HOSO_3H \rightarrow \underset{\text{Sulfat acid de etil}}{CH_3{-}CH_2{-}OSO_3H}$$



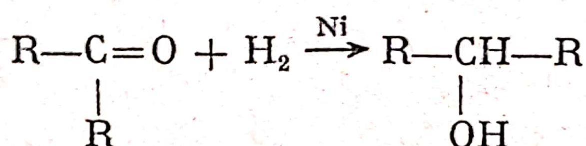
$$CH_3{-}CH_2{-}OSO_3H + HOH \xrightarrow[H_2SO_4]{} \underset{\text{Etanol}}{CH_3{-}CH_2{-}OH}$$

Omologii etenei dau mai ușor această reacție.

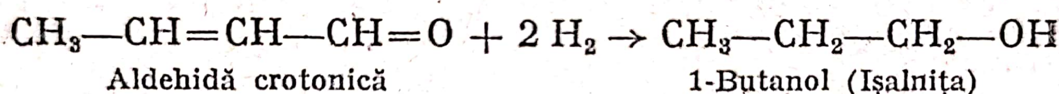
4) Reducerea aldehidelor, cetonelor, esterilor:



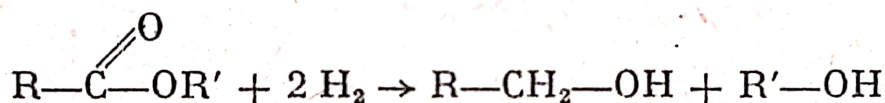
$$R{-}C(H){=}O + H_2 \xrightarrow{Ni} R{-}CH_2{-}OH$$



$$R{-}C(R){=}O + H_2 \xrightarrow{Ni} R{-}CH(OH){-}R$$

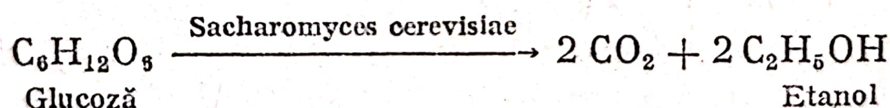


$$\underset{\text{Aldehidă crotonică}}{CH_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}O} + 2\,H_2 \rightarrow \underset{\text{1-Butanol (Ișalnița)}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}OH}$$



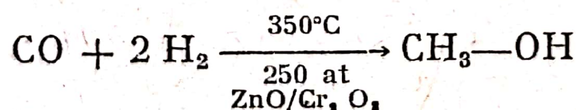
$$R{-}C({=}O){-}OR' + 2\,H_2 \rightarrow R{-}CH_2{-}OH + R'{-}OH$$

5) Metode fermentative



$$\underset{\text{Glucoză}}{C_6H_{12}O_6} \xrightarrow{\text{Sacharomyces cerevisiae}} 2\,CO_2 + 2\,\underset{\text{Etanol}}{C_2H_5OH}$$

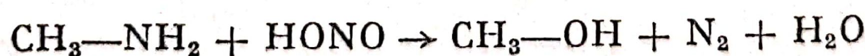
6) Din gaz de sinteză



$$CO + 2\,H_2 \xrightarrow[\substack{250\text{ at}\\ ZnO/Cr_2O_3}]{350°C} CH_3{-}OH$$

Gazul de sinteză se obține industrial din metan tratat cu vapori de apă la 850°C cu Ni: $CH_4 + H_2O \xrightarrow[Ni]{850°C} CO + 3\,H_2$

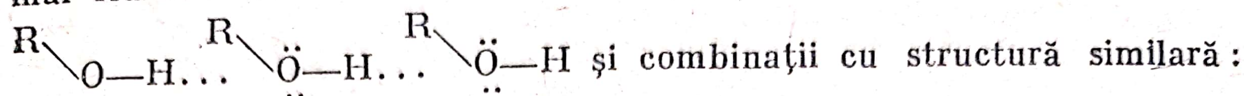
7) Din amine primare alifatice tratate cu HONO



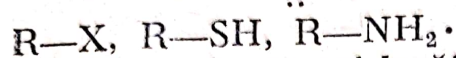
$$CH_3{-}NH_2 + HONO \rightarrow CH_3{-}OH + N_2 + H_2O$$

Proprietăți fizice. La temperatura camerei alcoolii sînt substanțe incolore lichide și solide. În faza lichidă și solidă au moleculele asociate

prin legături de hidrogen, de aceea punctele lor de fierbere sînt mult mai ridicate decît ale hidrocarburilor din care provin :

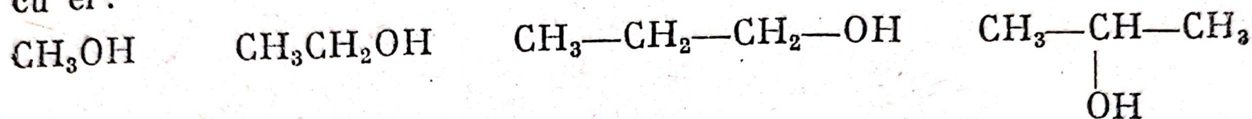


$R-\ddot{O}-H \ldots R-\ddot{O}-H \ldots R-\ddot{O}-H$ și combinații cu structură similară :



$R-X$, $R-SH$, $R-NH_2$.

În stare de vapori legăturile de hidrogen dispar. Punctul de fierbere la alcoolii primari este mai ridicat față de cei secundari, iar aceștia din urmă au puncte de fierbere mai mari față de alcoolii terțiari izomeri cu ei :

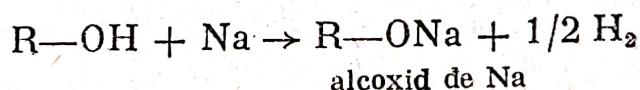


CH_3OH	CH_3CH_2OH	$CH_3-CH_2-CH_2-OH$	$CH_3-CH(OH)-CH_3$
Metanol +65°C	Etanol +78°C	1-Propanol +97°C	2-Propanol +82°C

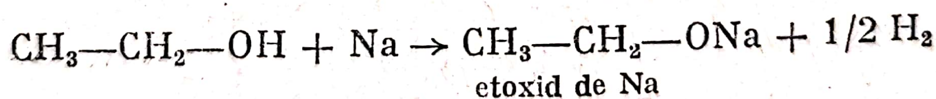
Densitatea lor este mai mică decît densitatea apei. Sînt solubili în apă dar solubilitatea lor scade cu creșterea numărului de atomi de carbon. La rîndul lor sînt foarte buni solvenți pentru multe substanțe organice.

Proprietăți chimice

1) *Caracter acid.* Alcoolii formează soluții neutre cu $pH = 7$. Nu dau reacții cu indicatorii, dar prezintă un caracter slab acid în reacția cu Na metalic formînd alcoxizi și hidrogen. Caracterul lor slab acid se datorează radicalilor alchil respingători de electroni care măresc densitatea de electroni în jurul atomului de oxigen ; de aceea, legătura oxigenului cu hidrogenul este puternică și se desface cu agenți reducători puternici :

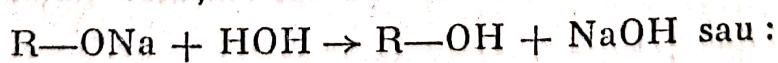


$$R-OH + Na \rightarrow \underset{\text{alcoxid de Na}}{R-ONa} + 1/2\ H_2$$

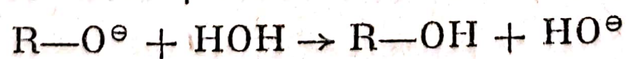


$$CH_3-CH_2-OH + Na \rightarrow \underset{\text{etoxid de Na}}{CH_3-CH_2-ONa} + 1/2\ H_2$$

Alcoxizii sînt compuși ionici instabili în apă deoarece hidrolizează și refac alcoolul. Soluțiile lor au caracter bazic :



$$R-ONa + HOH \rightarrow R-OH + NaOH \text{ sau :}$$



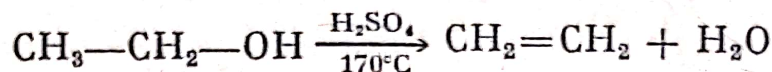
$$R-O^{\ominus} + HOH \rightarrow R-OH + HO^{\ominus}$$

Ionul alcoxil este o bază tare față de ionul hidroxil HO^- deplasîndu-l din apă.

Prezența hidrogenului mobil în alcooli poate fi pusă în evidență în reacția cu compuși organomagnezieni : $CH_3MgI + HOR' \rightarrow CH_4 + R'-OMgI$.

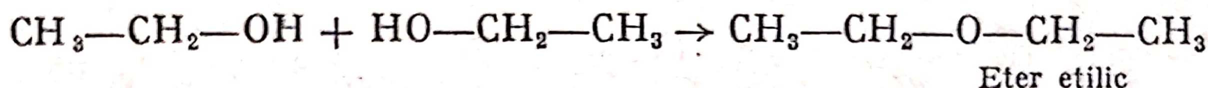
Pe această cale se dozează hidrogenul activ prin metoda Zerevitinov prin măsurarea exactă a volumului de metan care se degajă.

2) *Deshidratarea alcoolilor.* Alcoolii elimină apa la încălzire cu acid sulfuric dînd alchene:



$$CH_3—CH_2—OH \xrightarrow[170°C]{H_2SO_4} CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

Dacă reacţia se face cu cantităţi mici de acid sulfuric la 140°C se obţin eteri ai alcoolilor:

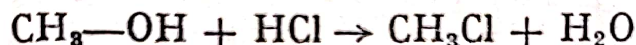


$$CH_3—CH_2—OH + HO—CH_2—CH_3 \rightarrow CH_3—CH_2—O—CH_2—CH_3$$

Eter etilic

Eterul etilic este un lichid incolor, volatil şi inflamabil. Se foloseşte ca anestezic şi mai ales ca solvent.

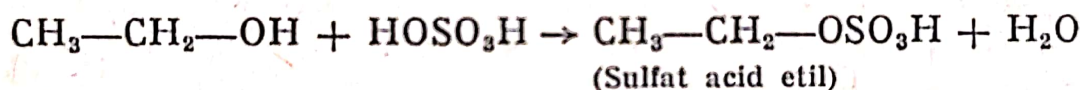
3) *Prin încălzire cu acizi halogenaţi* se obţin R—X:



$$CH_3—OH + HCl \rightarrow CH_3Cl + H_2O$$

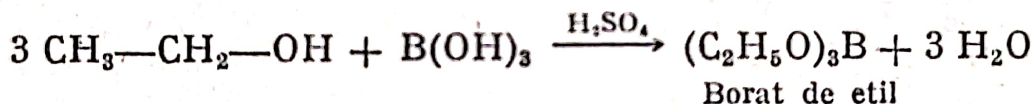
4) Reacţia de esterificare

a) cu acizi minerali



$$CH_3—CH_2—OH + HOSO_3H \rightarrow CH_3—CH_2—OSO_3H + H_2O$$

(Sulfat acid etil)

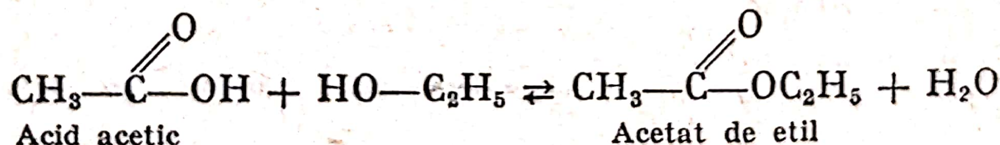


$$3\ CH_3—CH_2—OH + B(OH)_3 \xrightarrow{H_2SO_4} (C_2H_5O)_3B + 3\ H_2O$$

Borat de etil

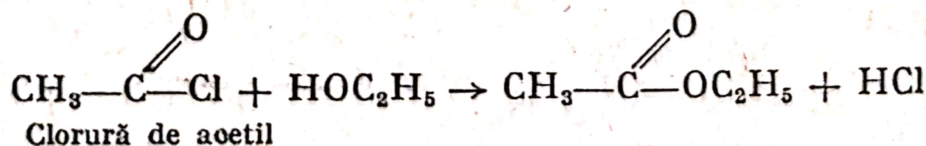
Boratul de etil arde cu o flacără verde de aceea reacţia serveşte în chimia analitică pentru identificarea acidului boric.

b) Esterificare cu acizi organici, cloruri, anhidride acide:



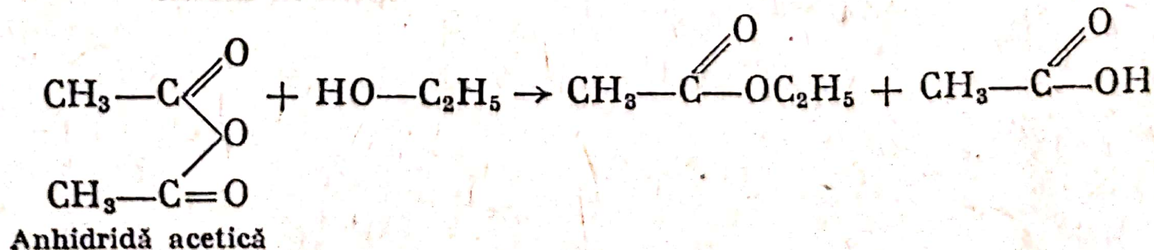
$$CH_3—C(=O)—OH + HO—C_2H_5 \rightleftarrows CH_3—C(=O)—OC_2H_5 + H_2O$$

Acid acetic — Acetat de etil



$$CH_3—C(=O)—Cl + HOC_2H_5 \rightarrow CH_3—C(=O)—OC_2H_5 + HCl$$

Clorură de acetil

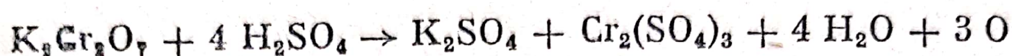


$$(CH_3—CO)_2O + HO—C_2H_5 \rightarrow CH_3—C(=O)—OC_2H_5 + CH_3—C(=O)—OH$$

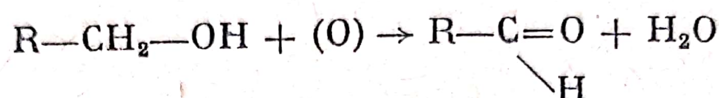
Anhidridă acetică

Reacția de oxidare

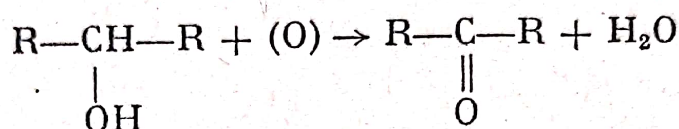
a) Oxidare slabă cu $K_2Cr_2O_7$ și H_2SO_4. Alcoolii primari formează aldehide, alcoolii secundari cetone și cei terțiari rezistă :



$$K_2Cr_2O_7 + 4\,H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4\,H_2O + 3\,O$$



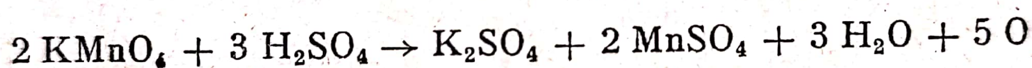
$$R\text{—}CH_2\text{—}OH + (O) \rightarrow R\text{—}C(=O)\text{—}H + H_2O$$



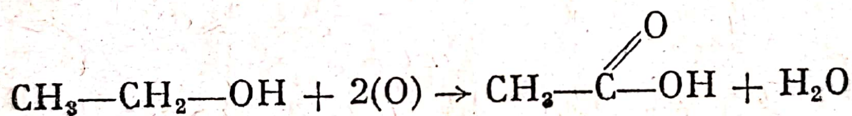
$$R\text{—}CH(OH)\text{—}R + (O) \rightarrow R\text{—}C(=O)\text{—}R + H_2O$$

Această reacție poate fi folosită la recunoașterea lor.

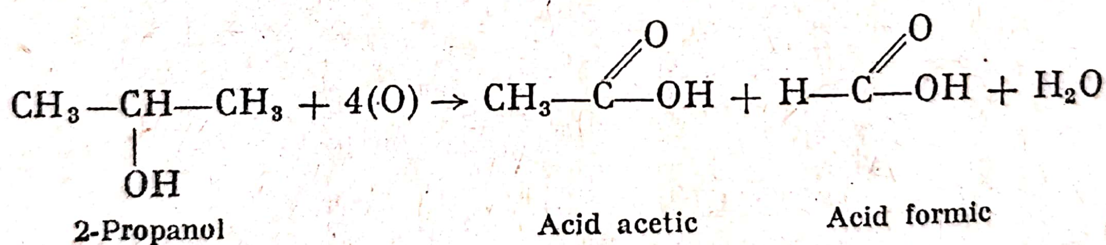
b) Oxidarea energică (distructivă) cu $KMnO_4$ și H_2SO_4. Alcoolii primari formează un acid, alcoolii secundari doi acizi, cei terțiari trei acizi :



$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 3\,H_2O + 5\,O$$

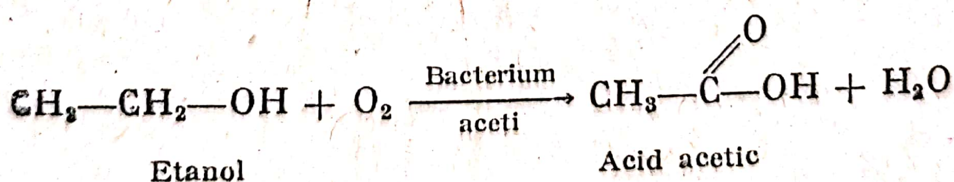


$$CH_3\text{—}CH_2\text{—}OH + 2(O) \rightarrow CH_3\text{—}C(=O)\text{—}OH + H_2O$$



$$\underset{\text{2-Propanol}}{CH_3\text{—}CH(OH)\text{—}CH_3} + 4(O) \rightarrow \underset{\text{Acid acetic}}{CH_3\text{—}C(=O)\text{—}OH} + \underset{\text{Acid formic}}{H\text{—}C(=O)\text{—}OH} + H_2O$$

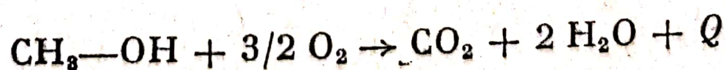
c) Oxidare fermentativă cu oxigen din aer :



$$\underset{\text{Etanol}}{CH_3\text{—}CH_2\text{—}OH} + O_2 \xrightarrow[\text{aceti}]{\text{Bacterium}} \underset{\text{Acid acetic}}{CH_3\text{—}C(=O)\text{—}OH} + H_2O$$

• Pe această cale se obține oțetul alimentar din vin.

d) Ardere :



$$CH_3\text{—}OH + 3/2\,O_2 \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O + Q$$

Datorită căldurii de ardere mari, metanolul este folosit carburant la avioane cu reacție. Reacția de dehidrogenare catalitică:

$$CH_3-OH \xrightarrow{Cu(Ag)} CH_2=O + H_2$$

$$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \xrightarrow[Cr_2O_3/Al_2O_3]{380°C} CH_3-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_2-CH_3 + H_2$$

2-Butanonă
foarte bun solvent în industria
de lacuri

Adiția lor la aldehide și cetone duce la semiacetali și acetali:

$$R-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}=O + R'-OH \rightarrow R-\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}}}-OR' + R'-OH \rightarrow R-\overset{\displaystyle OR'}{\overset{|}{\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}}}-OR' + H_2O$$

Semiacetal — Acetal

Reacția cu NH_3 este folosită la obținerea aminelor:

$$C_2H_5OH + NH_3 \xrightarrow[Al_2O_3,\ H_2O]{300°C} C_2H_5NH_2$$ Etilamină

$$2\ C_2H_5OH + NH_3 \xrightarrow[-2\ H_2O]{} (C_2H_5)_2\ NH$$ Dietilamină

$$3\ C_2H_5OH + NH_3 \xrightarrow[-\ 3H_2O]{} (C_2H_5)_3\ N$$ Trietilamină

Amestecul de amine se separă prin distilare pe coloane eficace.

Alcooli mai importanți:

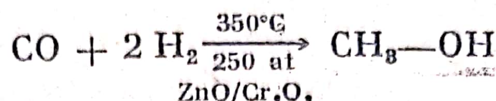
CH_3OH — Metanolul (alcool metilic/Spirt de lemn/carbinol)

Preparare: 1) Distilarea uscată a lemnului la 500°C:

Lemn uscat $\xrightarrow{500°C}$
- gaz combustibil: CH_4, CO, H_2S, CO_2, H_2O
- lichid: gudroane bogate în fenoli
  acid pirolignos (amestec de:
  metanol: CH_3-OH
  acid acetic: CH_3-COOH
  acetonă: $CH_3-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_3$
- solid: cărbune de lemn (mangal)

Din acidul pirolignos prin tratare cu lapte de var rămîne amestecul de metanol și acetonă care se separă prin distilare.

2) Din gaz de sinteză (Combinatul chimic Victoria):



$$CO + 2\,H_2 \xrightarrow[250\ at]{350°C} CH_3—OH$$
$$ZnO/Cr_2O_3$$

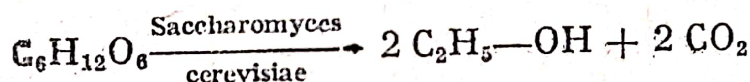
Este un lichid incolor, cu gust arzător asemănător etanolului. Este foarte toxic. Băut în cantități mici produce orbire, iar în cantități mari, moartea. Este solubil în apă în orice proporție.

Este bun solvent în industria de lacuri. Se folosește la denaturarea alcoolului etilic, la obținerea formaldehidei, a sulfatului de metil (folosit ca agent de metilare) a unor produse intermediare în industria coloranților, carburant la avioane cu reacție.

$CH_3—CH_2—OH$ Etanolul (Alcoolul etilic/Spirt alb)

Preparare: Se obține industrial prin fermentație și sinteză.

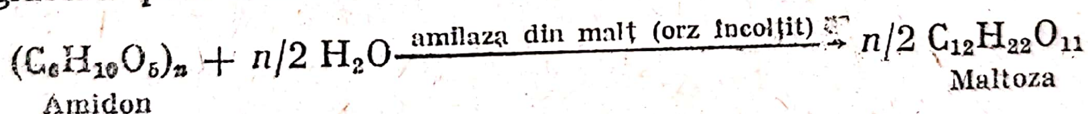
a) Obținerea prin fermentație: glucoza și alte glucide sînt ușor fermentate sub acțiunea unui complex de enzime care poartă numele de zimază (și se află în interiorul celulelor drojdiei de bere).



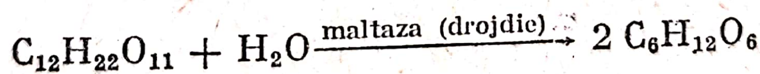
$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow[\text{cerevisiae}]{\text{Saccharomyces}} 2\,C_2H_5—OH + 2\,CO_2$$

CO_2 rezultat ca produs secundar este singura sursă de CO_2 pentru sifon.

În industrie, $C_2H_5—OH$ se obține plecînd de la amidon, un polizaharid care se găsește în cereale sau cartofi cum și din celuloza extrasă din lemn sau stuf. Cele două polizaharide sînt transformate mai întîi în glucoză prin hidroliză



$$\underset{\text{Amidon}}{(C_6H_{10}O_5)_n} + n/2\,H_2O \xrightarrow{\text{amilaza din malț (orz încolțit)}} n/2\,\underset{\text{Maltoza}}{C_{12}H_{22}O_{11}}$$



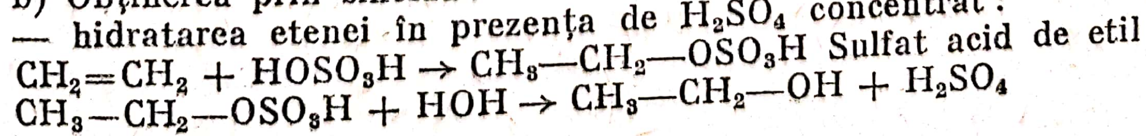
$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{\text{maltaza (drojdie)}} 2\,C_6H_{12}O_6$$

Hidroliza celulozei pînă la glucoză se realizează cu acizi minerali. Alcoolul etilic obținut se distilă pînă la concentrația de 95,6% cînd formează un amestec azeotrop cu apa (un amestec azeotrop este format din două lichide cu punct de fierbere mai scăzut sau mai ridicat decît componentele pure).

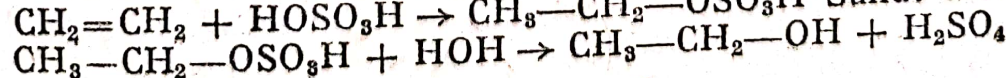
Alcoolul absolut (anhidru) se obține ulterior prin adăugare de substanțe deshidratante cum sînt: $CuSO_4$ sau CaO care leagă și restul de apă. Este foarte bun solvent folosit în industrie.

b) Obținerea prin sinteză:

— hidratarea etenei în prezența de H_2SO_4 concentrat:

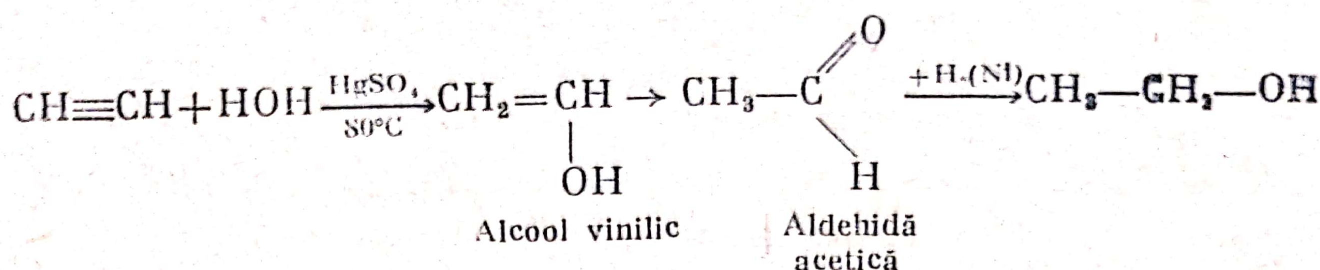


$$CH_2{=}CH_2 + HOSO_3H \rightarrow CH_3—CH_2—OSO_3H \text{ Sulfat acid de etil}$$



$$CH_3—CH_2—OSO_3H + HOH \rightarrow CH_3—CH_2—OH + H_2SO_4$$

— din acetilenă:



$$CH\equiv CH + HOH \xrightarrow[80°C]{HgSO_4} CH_2=CH(OH) \rightarrow CH_3-CHO \xrightarrow{+H_2(Ni)} CH_3-CH_2-OH$$

Alcool vinilic — Aldehidă acetică

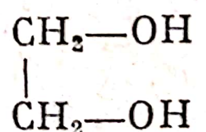
Proprietăţi şi întrebuinţări:

Este un lichid incolor cu gust arzător. Băut în cantităţi mici produce o stare de euforie, în cantităţi mari este toxic pentru organism (produce demenţă etilică). Are densitatea 0,8 g/cm³ la 78°C. Se dizolvă în apă în orice proporţie. La rîndul său este foarte bun solvent în industria de lacuri, în parfumerie, farmacie. Se foloseşte în industria alimentară, la fabricarea cloralului, cauciucului, esterilor, eterului etilic.

Arde cu o flacără albastră cu formare de CO_2 şi H_2O degajîndu-se o cantitate însemnată de căldură; de aceea, poate fi folosit drept carburant pentru avioanele cu reacţie sau amestecat cu benzină pentru motoare cu explozie.

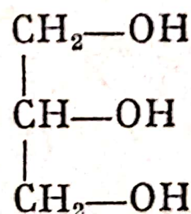
3.2.2. Dioli. Polioli

Sînt alcooli polihidroxilici deoarece conţin 2 sau 3 grupe HO legate de atomi de carbon diferiţi. Exemple:



CH_2-OH | CH_2-OH

Etilenglicol
1,2-Etandiol



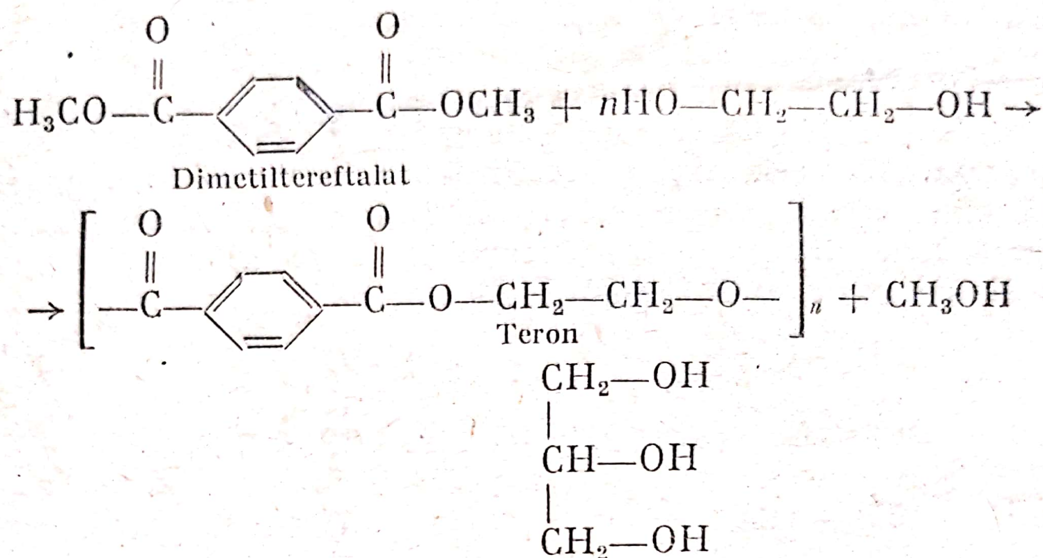
CH_2-OH | $CH-OH$ | CH_2-OH

1, 2, 3-Propantriol (glicerina)

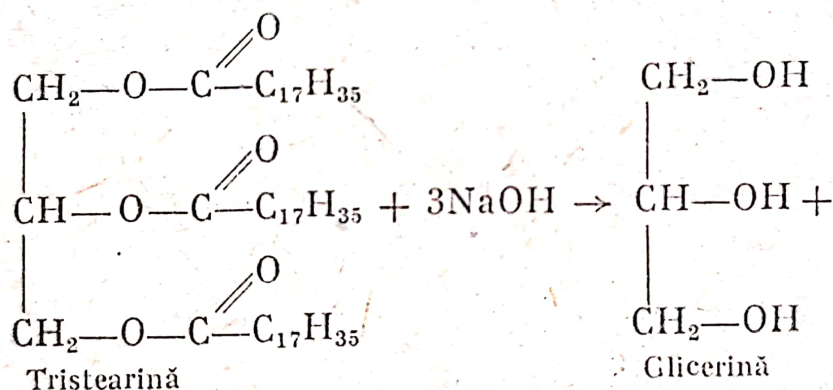
Introducerea celei de a 2-a grupe OH în molecula unui alcool duce la dispariţia gustului arzător şi apariţia gustului dulce, fapt pentru care diolii se numesc şi glicoli (grecescul Glikos = dulce).

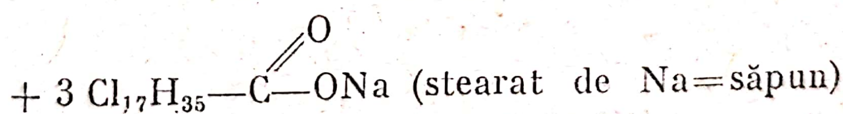
Etilenglicolul CH_2-OH | CH_2-OH este un lichid vîscos cu gust dulce, miscibil cu apa în orice proporţie. Amestecat cu apă serveşte ca lichid pentru radiatoarele automobilelor pentru că asemenea amestecuri nu în-

gheață la temperaturi joase. Etilenglicolul se folosește la obținerea firelor teron conform reacției :

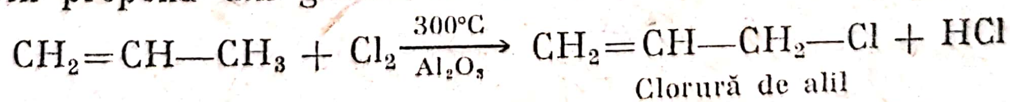


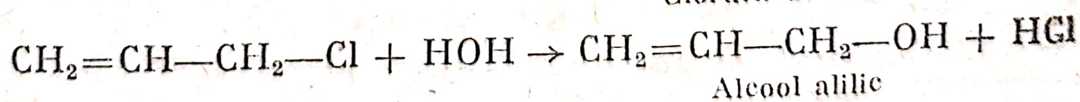
Glicerina. Obținere : 1) Hidroliza bazică a grăsimilor :

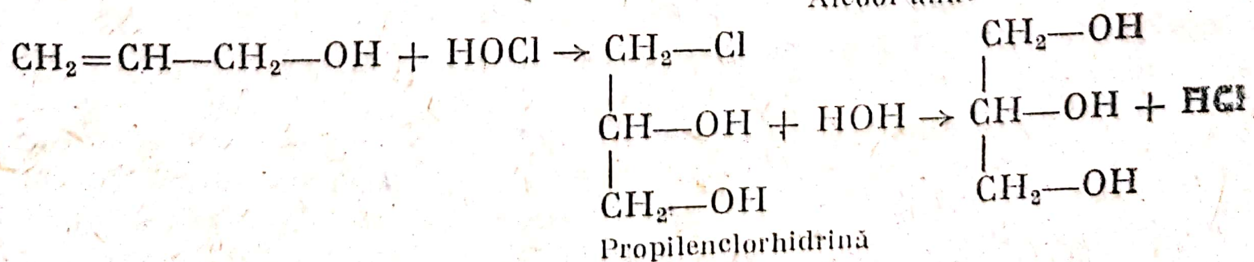




2) Din propena din gazele de cracare :



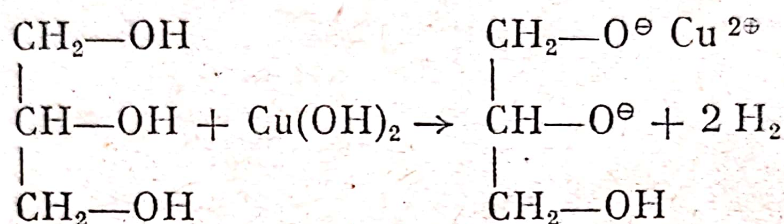




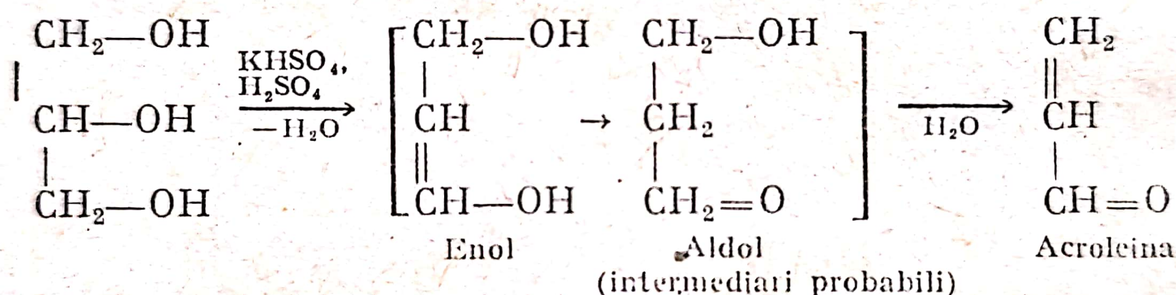
Proprietăți fizice: este un lichid incolor vîscos, cu gust dulce, solubil în apă și alcool. Fierbe la 290°C deoarece avînd 3 grupe hidroxil formează un număr mare de legături de hidrogen.

Proprietăți chimice

1) Caracterul acid al glicerinei este mărit de influența reciprocă a celor 3 grupe HO vecine în spațiu, deoarece protonul unei grupe HO tinde să migreze la o pereche de electroni ai oxigenului neparticipantă la legătură de la altă grupă HO vecină. Ca atare, glicerina dizolvă hidroxizi ai metalelor grele formînd glicerați:

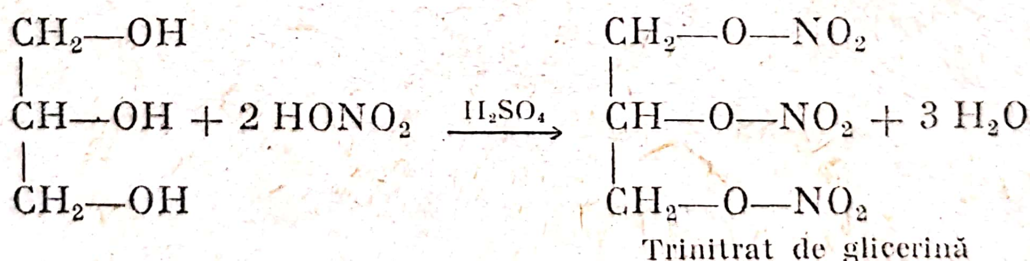


2) Prin încălzire se deshidratează și formează acroleina



3) Reacția de esterificare.

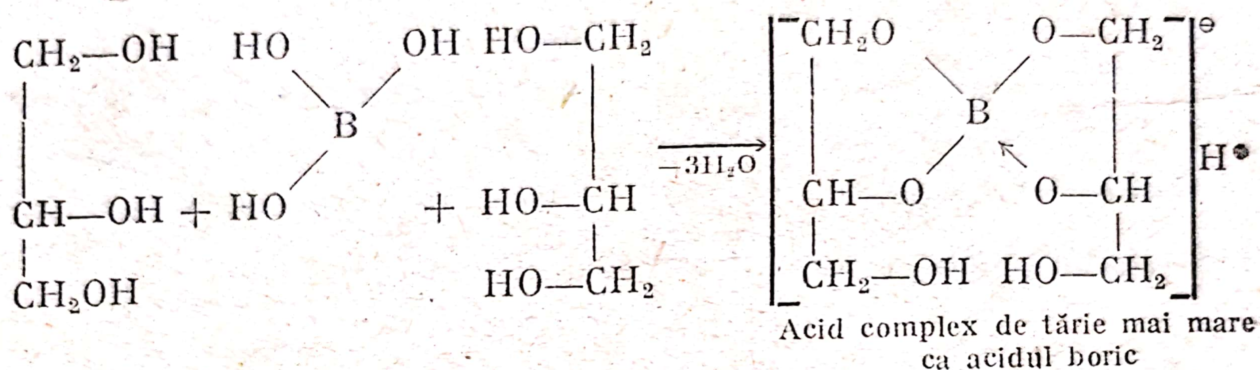
a) Esterificare cu acizi minerali:



Esterificarea glicerinei se face cu amestec de acid azotic și acid sulfuric. Trinitratul de glicerină este un lichid care explodează ușor, de aceea poate fi utilizat ca exploziv dacă se amestecă cu alte substanțe sau îmbibat într-o substanță poroasă, ca: silicatul natural Kieselgur, rezultînd dinamita care explodează numai în prezența unei capse de fulminat de mercur. Explozia trinitratului de glicerină este de fapt o ardere internă a moleculei datorită oxigenului conținut de grupele NO_2 care oxidează carbonul și hidrogenul din moleculă. La explozie

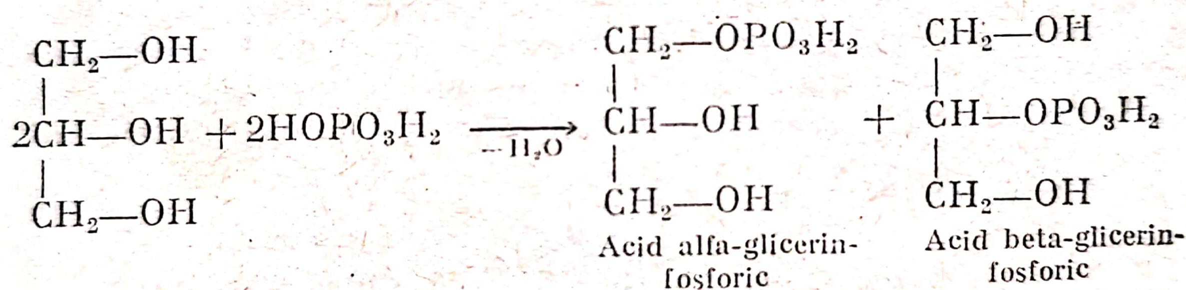
rezultă numai gaze: CO, CO_2, N_2 și H_2O care au în primul moment o temperatură ridicată aproape 3 000°C. Efectul mecanic al exploziei este datorat măririi enorme de volum provocată de formarea acestor gaze calde într-un timp extrem de scurt.

Esterificare cu $B(OH)_3$ acid boric



Acid complex de tărie mai mare ca acidul boric

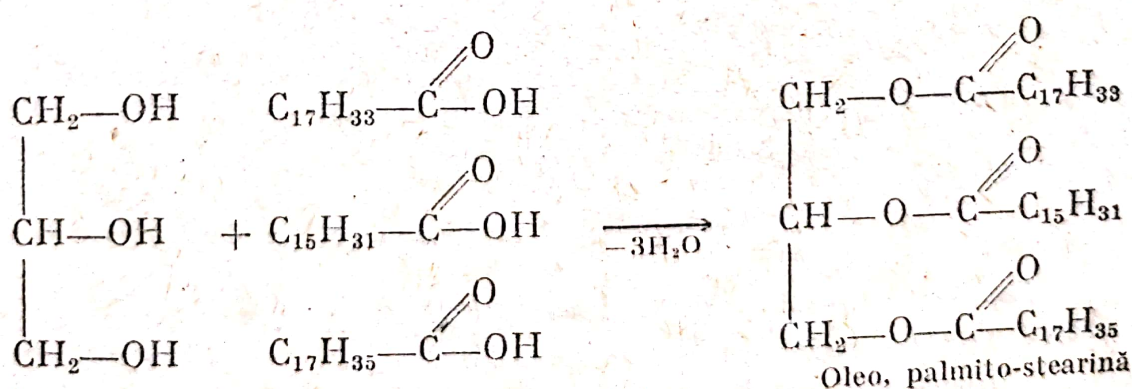
Esterificare cu acidul fosforic:



Acid alfa-glicerin-fosforic

Acid beta-glicerin-fosforic

Esterificare cu acizi organici:

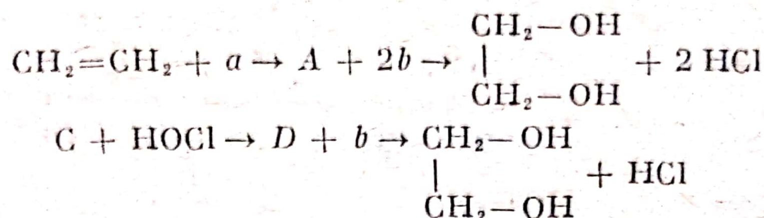


Oleo, palmito-stearină

Întrebuințări: cantități însemnate de glicerină se folosesc la obținerea trinitratului de glicerină. Ca adaos la apa de răcire a radiatoarelor în timpul iernii (anticongelant). În cosmetică, la obținerea unor mase plastice.

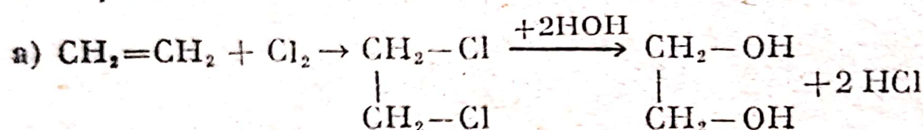
Probleme

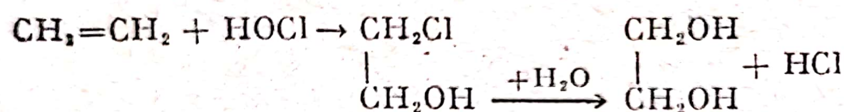
1. Să se înlocuiască literele de mai jos prin substanțele corespunzătoare:



b) Să se justifice de ce etilenglicolul care conține în moleculă 2 atomi de carbon ca și etanolul fierbe la 197,5°C, iar etanolul la 78°C.

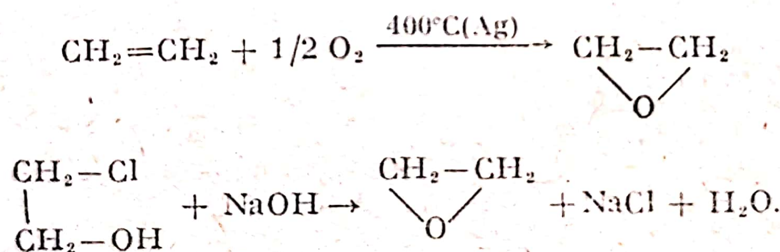
Soluție:





b) Creșterea punctului de fierbere la etilenglicol comparativ cu etanolul se datorește: creșterii masei moleculare, creșterii polarității moleculei prin introducerea în moleculă a unei grupe OH în plus și numărul mare de legături de hidrogen dat de cele două grupe OH.

2. Oxidul de etilenă se obține astfel:

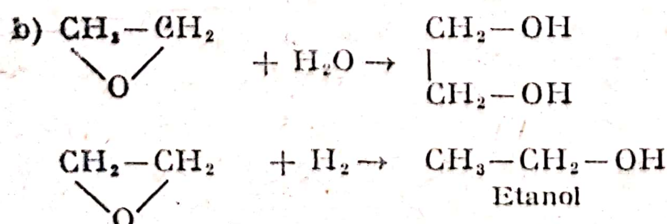


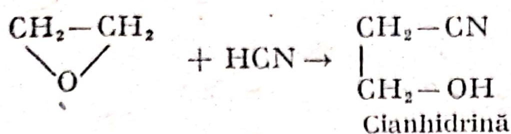
a) Să se indice care din cele 2 metode este avantajoasă.

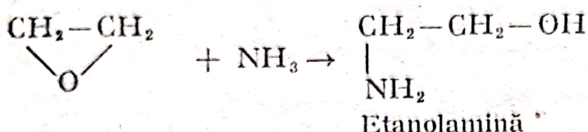
b) Să se arate cum se comportă oxidul de etilenă față de următorii reactivi: H_2O, H_2, HCN, NH_3.

Soluție:

a) Avantajoasă este prima metodă, deoarece se obține un singur produs de reacție care nu mai necesită purificare. În plus, în prezența apei se formează etilenglicolul:







3. Cum se separă dintr-un amestec 1-Propanol de 2-Propanol.

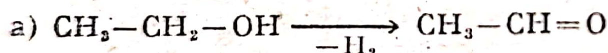
Soluție :

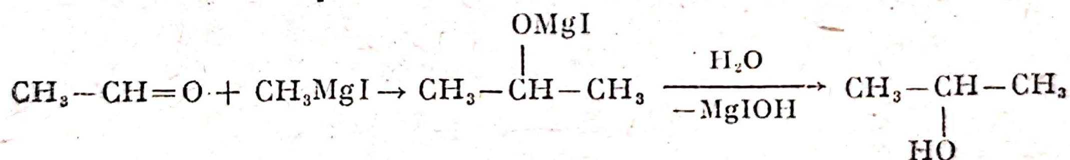
Prin distilare; 1-propanolul fierbe la temperatură mai ridicată decît 2-propanolul avînd asociații mai numeroase prin legături de hidrogen.

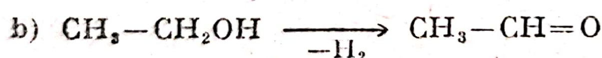
4. Să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice prin care se pot obține următorii alcooli, folosind metode cunoscute plecînd de la :

a) etanol la 2-propanol
b) etanol la 1-butanol
c) 1-propanol la alcool *tert*-butilic
d) $R-CH_2-OH$ la $R-CH_2-NO_2$
e) ciclohexanol la ciclohexan -3-ol
f) toluen la $C_6H_5-CH_2-OH$
g) toluen și benzen la $C_6H_5-CH(OH)-C_6H_5$

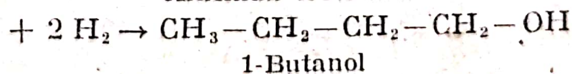
Soluție :

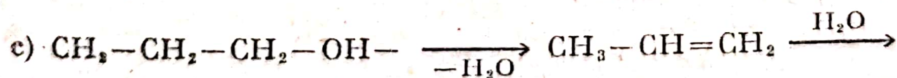


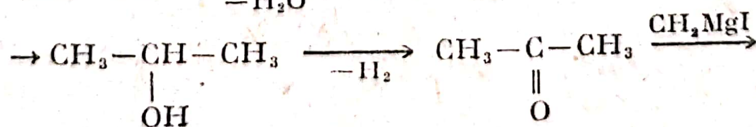


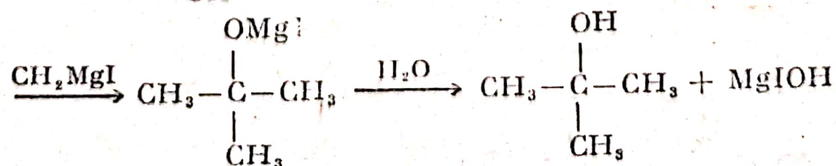


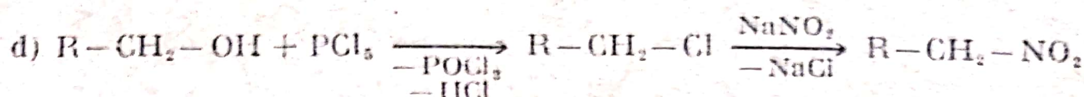
Aldehidă crotonică



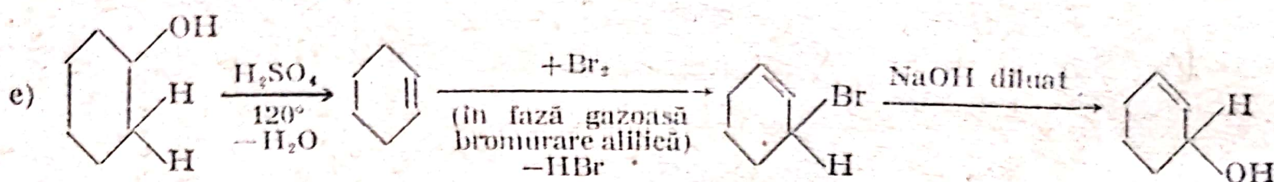


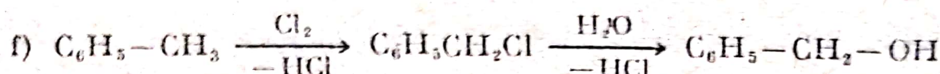




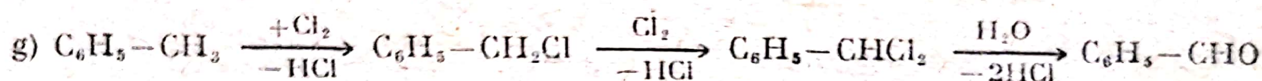


$$d)\ R-CH_2-OH + PCl_5 \xrightarrow[-POCl_3,\ -HCl]{} R-CH_2-Cl \xrightarrow[-NaCl]{NaNO_2} R-CH_2-NO_2$$

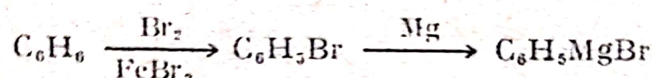




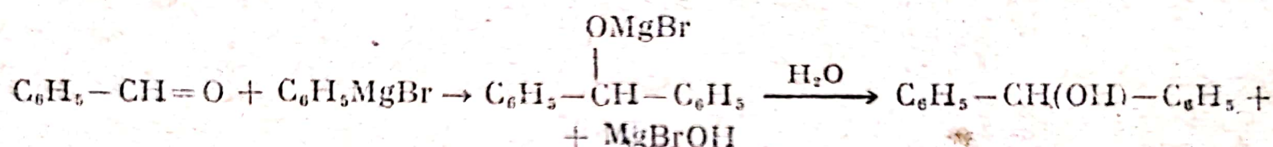
$$f)\ C_6H_5-CH_3 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} C_6H_5CH_2Cl \xrightarrow[-HCl]{H_2O} C_6H_5-CH_2-OH$$



$$g)\ C_6H_5-CH_3 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2} C_6H_5-CH_2Cl \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} C_6H_5-CHCl_2 \xrightarrow[-2HCl]{H_2O} C_6H_5-CHO$$



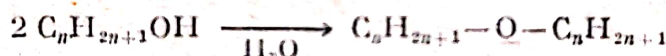
$$C_6H_6 \xrightarrow[FeBr_3]{Br_2} C_6H_5Br \xrightarrow{Mg} C_6H_5MgBr$$



$$C_6H_5-CH=O + C_6H_5MgBr \rightarrow C_6H_5-\underset{|}{\overset{OMgBr}{}}CH-C_6H_5 \xrightarrow{H_2O} C_6H_5-CH(OH)-C_6H_5 + MgBrOH$$

5. 64 g alcool saturat conduce prin tratare cu acid sulfuric la 46 g eter. Să se stabilească formula alcoolului și eterului.

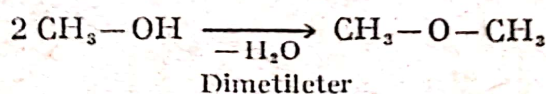
Soluție :



$$2\,C_nH_{2n+1}OH \xrightarrow[H_2O]{} C_nH_{2n+1}-O-C_nH_{2n+1}$$

$$\frac{2(14n+18)}{64} = \frac{2(14n+9)}{46}$$

$$n = 1 \rightarrow CH_3-OH$$



$$2\,CH_3-OH \xrightarrow[-H_2O]{} CH_3-O-CH_3$$

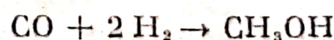
Dimetileter

6. Un procedeu industrial de fabricare a alcoolului metilic, aplicat la noi în țară la combinatul chimic „Victoria" este sinteza alcoolului metilic din CO și H_2.

Considerînd, pentru simplificare, că raportul dintre oxidul de carbon și hidrogen este cel stoichiometric, să se calculeze gradul de conversie a gazului de sinteză în metanol, dacă pentru obținerea unei tone de metanol 100% consumul specific de gaz de sinteză este 2 200 m³ măsurați în condiții normale.

Soluție :

Conform ecuației reacției de sinteză a CH_3OH se calculează volumul amestecului gazos transformat în metanol :



$$CO + 2\,H_2 \rightarrow CH_3OH$$

$3 \cdot 22,4$ m³ amestec gazos .... 32 kg CH_3OH

x.................................... 1 000 kg

$$x = 2\,100 \text{ m}^3.$$

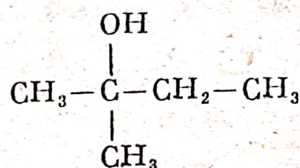
$$\text{Conversie \% în metanol} = \frac{\text{gaz de sinteză transformat}}{\text{gaz de sinteză introdus în fabricație}} \cdot 100$$

$$\text{Conversie în metanol \%} = \frac{2\,100 \cdot 100}{2\,200} = 95{,}45\,\%.$$

7. Compusul A, $C_5H_{12}O$, reacționează foarte repede cu acidul clorhidric. Reacționează și cu sodiu degajînd un gaz. Compusul A nu se oxidează ușor cu CrO_3. Ce structură prezintă compusul A?

Soluție:

Substanța este un alcool terțiar



2-Metil-2-butanol

8. Compusul A, $C_4H_{10}O$, reacționează rapid cu sodiu metalic, dar nu dă nici o reacție cu reactivul Lucas (soluție de $HCl + ZnCl_2$).

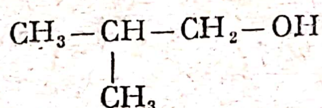
La tratarea lui A cu H_2SO_2 concentrat fierbinte se poate izola un nou compus C_4H_8. Dacă C_4H_8 este hidratat cu H_2SO_4 se formează un alt compus C_4H_9OH. Acest compus este inert față de sodiu metalic, dar reacționează rapid cu reactivul Lucas.

Notă: Alcoolii secundari și terțiari au reacții pozitive cu reactivul Lucas.

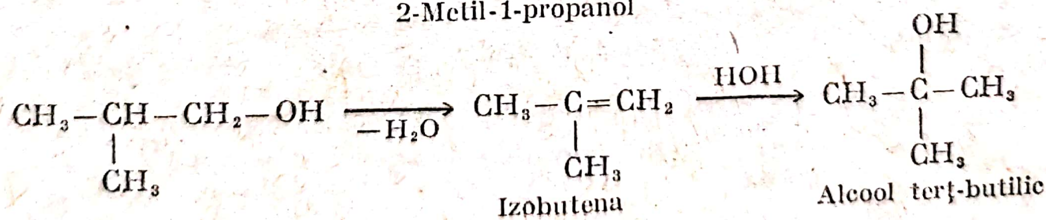
Soluție:

Alcoolul de la care s-a pornit va fi un alcool primar (reacție negativă cu reactivul Lucas). Alcoolul rezultat în ultima reacție va fi un alcool terțiar.

Structura primului alcool este:



2-Metil-1-propanol



9. Să se indice și să se justifice, în care din următoarele cazuri are loc un consum mai mare de energie:

a) Transformarea alcoolului lichid în vapori;

b) Transformarea alcoolului în alcooxid de sodiu.

Soluție:

Deși transformarea alcoolului în vapori se realizează prin încălzire, iar formarea alcooxidului are loc prin simpla introducere a sodiului în alcool, din punct de vedere energetic în cel de al doilea caz are loc un consum mai mare de energie. Aceasta se explică prin

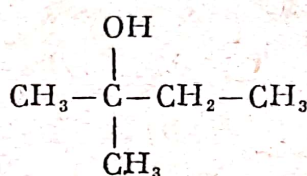
$$\text{Conversie \% în metanol} = \frac{\text{gaz de sinteză transformat}}{\text{gaz de sinteză introdus în fabricație}} \cdot 100$$

$$\text{Conversie în metanol \%} = \frac{2\,100 \cdot 100}{2\,200} = 95{,}45\,\%.$$

7. Compusul A, $C_5H_{12}O$, reacționează foarte repede cu acidul clorhidric. Reacționează și cu sodiu degajînd un gaz. Compusul A nu se oxidează ușor cu CrO_3. Ce structură prezintă compusul A?

Soluție:

Substanța este un alcool terțiar



2-Metil-2-butanol

8. Compusul A, $C_4H_{10}O$, reacționează rapid cu sodiu metalic, dar nu dă nici o reacție cu reactivul Lucas (soluție de $HCl + ZnCl_2$).

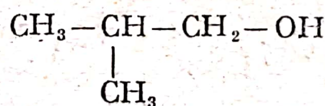
La tratarea lui A cu H_2SO_2 concentrat fierbinte se poate izola un nou compus C_4H_8. Dacă C_4H_8 este hidratat cu H_2SO_4 se formează un alt compus C_4H_9OH. Acest compus este inert față de sodiu metalic, dar reacționează rapid cu reactivul Lucas.

Notă: Alcoolii secundari și terțiari au reacții pozitive cu reactivul Lucas.

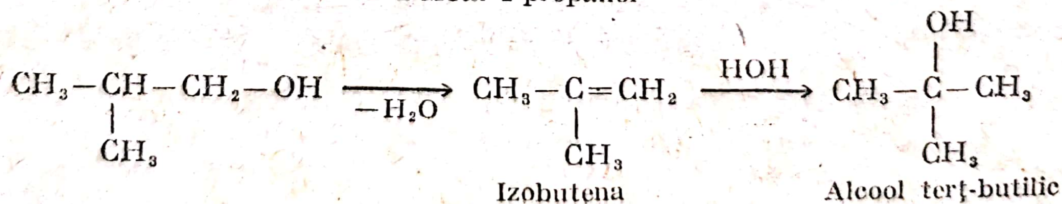
Soluție:

Alcoolul de la care s-a pornit va fi un alcool primar (reacție negativă cu reactivul Lucas). Alcoolul rezultat în ultima reacție va fi un alcool terțiar.

Structura primului alcool este:



2-Metil-1-propanol



9. Să se indice și să se justifice, în care din următoarele cazuri are loc un consum mai mare de energie:

a) Transformarea alcoolului lichid în vapori;

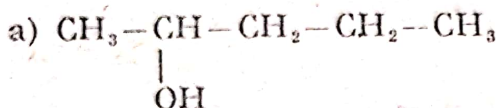
b) Transformarea alcoolului în alcooxid de sodiu.

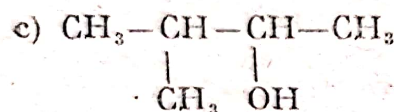
Soluție:

Deși transformarea alcoolului în vapori se realizează prin încălzire, iar formarea alcooxidului are loc prin simpla introducere a sodiului în alcool, din punct de vedere energetic în cel de al doilea caz are loc un consum mai mare de energie. Aceasta se explică prin

faptul că între moleculele de alcool se stabilesc legături de hidrogen (slabe), care se desfac ușor prin încălzire (consum de energie termică), iar în interiorul moleculelor de alcool se stabilesc legături covalente (rigide) care se rup mai greu în cursul reacției cu sodiul (consum de energie chimică).

10. Care din alcoolii de mai jos conduc la cetona : $CH_3-C(=O)-C_3H_7$





Soluție :

Răspuns corect a).

11. Un amestec format din trei alcooli saturați aciclici monohidroxilici conține 54,54 %C. Unul dintre alcooli conține 37,5 % C, iar ceilalți doi sînt omologi imediat superiori ai acestuia. Prin tratare cu Na a unei cantități de 9,9 g amestec rezultă 2,24 l hidrogen în condiții normale. Dacă această cantitate de amestec este oxidată în condițiile în care alcoolii se transformă în acizi cu același număr de atomi de carbon în moleculă se constată că pentru neutralizarea acizilor rezultați sînt necesari 100 cm³ NaOH 2*n*. Se cere :

a) Să se stabilească formulele brute ale celor trei alcooli.

b) Masele celor trei alcooli și compozițiile lor procentuale.

c) Să se indice și să se justifice concluziile care se pot trage pe baza oxidării amestecului de alcooli necesari acizilor rezultați.

Soluție :

a) Alcoolii menționați au formula generală $C_nH_{2n+2}O$. Deci masa lor moleculară este de forma :

$$M = 14n + 18. \text{ Pentru primul alcool : } \frac{12n}{14n + 18} = 0{,}375 \quad n = 1$$

adică CH_3OH. Ceilalți doi omologi sînt : C_2H_5OH și C_3H_7OH.

b) Notînd cu x masa de CH_3OH, cu y masa de C_2H_5OH și cu z masa de C_3H_7OH, se scriu următoarele ecuații :

$$x + y + z = 9{,}9$$

$$\frac{x}{32} + \frac{y}{46} + \frac{z}{60} = \frac{9{,}9}{22{,}4}$$

$$\frac{x}{32}12 + \frac{y}{40}24 + \frac{z}{60}36 = 0{,}5454 \cdot 9{,}9$$

Rezolvînd sistemul rezultă :

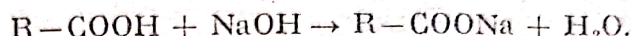
$$mCH_3OH = 1,6\ g;\ mC_2H_5OH = 2,3\ g;\ mC_3H_7OH = 6\ g$$

$$CH_3OH = 16,17\%;\ C_2H_5OH = 23,23\%;\ C_3H_7OH = 60,6\%.$$

c) Numărul de moli de alcooli este :

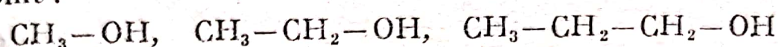
$$CH_3OH = 0,05\ moli;\ C_2H_5OH = 0,05\ moli;\ C_3H_7OH = 0,1\ moli.$$

Numărul de moli de NaOH = 0,2 moli.
Pentru un mol de NaOH se consumă la neutralizare 1 mol de acid carboxilic :



$$R-COOH + NaOH \rightarrow R-COONa + H_2O.$$

Numărul total de moli de acid este egal cu numărul de moli de NaOH, de aceea ce trei alcooli sînt :



$$CH_3-OH,\quad CH_3-CH_2-OH,\quad CH_3-CH_2-CH_2-OH$$

pentru că la oxidare formează acizi ce necesită 0,2 moli de NaOH exact cît s-a folosit. În cazul în care alcoolul propilic ar fi fost secundar la oxidare ar fi format doi acizi iar consumul de NaOH la neutralizare ar fi crescut.

12. Cum se explică solubilitatea substanţelor organice în apă ?

Soluţie :

Faptul că apa are o constantă dielectrică mare, face ca ea să fie un bun dizolvant pentru substanţele ionice din cauză că reduce forţele de atracţie dintre ioni, permiţînd acestora să se separe.

In general o substanţă este solubilă în apă dacă ea este ionică sau dacă ea poate fi transformată în ioni printr-o reacţie acid-bază de tip Brönsted.

De asemenea, pot fi solubile în apă substanţele care sînt asociate prin punţi de hidrogen (molecule dipolare avînd drept capăt, pozitiv al dipolului un hidrogen.

Substanţele neionice nu se dizolvă în apă deoarece ele nu sînt capabile să formeze legături de hidrogen cu molecule de apă.

O grupă polară dintr-o moleculă face ca substanţa respectivă să fie solubilă în apă dacă radicalul hidrocarbonat prezent nu are mai mult de 4 atomi de carbon în catena normală sau cinci atomi în catena ramificată.

Dintre două substanţe solide cu acelaşi număr de atomi de carbon şi cu aceleaşi grupe polare, mai solubilă este aceea cu punctul de topire mai scăzut (izomerul *cis*).

Unii compuşi care nu sînt solubili în apă pot însă reacţiona cu apa pentru a forma produse solubile. Substanţele care conţin C, H, O, acizi polibazici, hidroxiacizi, glicoli, zaharuri, unele amide, aminoacizi, aminoalcooli, acizi sulfonici, sulfinici, săruri de mine şi acizi sînt solubile în apă.

Dacă compuşul este solubil în H_2O şi insolubil în eter poate fi :

a) ionic (sare) ;

b) conţine două sau mai multe grupe polare cu cel mult 4 atomi de carbon pentru fiecare grupă polară.

Dacă compusul este solubil atît în apă, cît şi în eter :

a) nu este ionic ;

b) conţine patru sau mai puţini atomi de carbon ;

c) are o grupă funcţională care este polară şi este capabilă de a forma legături de hidrogen ;

d) nu conţine mai mult decît o grupă polară puternică, alcooli, aldehide, cetone, acizi, anhidride (C_4-C_5) amine, nitril, clorhidrine, halogenoacizi.

Substanţele nepolare sau slab polare se dizolvă în eter din cauză că la fel ca eterul sînt neasociate.

Rezolvînd sistemul rezultă :

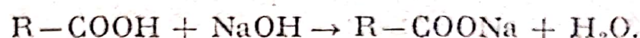
$$mCH_3OH = 1{,}6\ g;\ mC_2H_5OH = 2{,}3\ g;\ mC_3H_7OH = 6\ g$$

$$CH_3OH = 16{,}17\%;\ C_2H_5OH = 23{,}23\%;\ C_3H_7OH = 60{,}6\%.$$

c) Numărul de moli de alcooli este :

$$CH_3OH = 0{,}05\ moli;\ C_2H_5OH = 0{,}05\ moli;\ C_3H_7OH = 0{,}1\ moli.$$

Numărul de moli de NaOH = 0,2 moli.
Pentru un mol de NaOH se consumă la neutralizare 1 mol de acid carboxilic :



Numărul total de moli de acid este egal cu numărul de moli de NaOH, de aceea ce trei alcooli sînt :

pentru că la oxidare formează acizi ce necesită 0,2 moli de NaOH exact cît s-a folosit. În cazul în care alcoolul propilic ar fi fost secundar la oxidare ar fi format doi acizi iar consumul de NaOH la neutralizare ar fi crescut.

12. Cum se explică solubilitatea substanțelor organice în apă ?

Soluție :

Faptul că apa are o constantă dielectrică mare, face ca ea să fie un bun dizolvant pentru substanțele ionice din cauză că reduce forțele de atracție dintre ioni, permițînd acestora să se separe.

In general o substanță este solubilă în apă dacă ea este ionică sau dacă ea poate fi transformată în ioni printr-o reacție acid-bază de tip Brönsted.

De asemenea, pot fi solubile în apă substanțele care sînt asociate prin punți de hidrogen (molecule dipolare avînd drept capăt, pozitiv al dipolului un hidrogen.

Substanțele neionice nu se dizolvă în apă deoarece ele nu sînt capabile să formeze legături de hidrogen cu molecule de apă.

O grupă polară dintr-o moleculă face ca substanța respectivă să fie solubilă în apă dacă radicalul hidrocarbonat prezent nu are mai mult de 4 atomi de carbon în catena normală sau cinci atomi în catena ramificată.

Dintre două substanțe solide cu același număr de atomi de carbon și cu aceleași grupe polare, mai solubilă este aceea cu punctul de topire mai scăzut (izomerul *cis*).

Unii compuși care nu sînt solubili în apă pot însă reacționa cu apa pentru a forma produse solubile. Substanțele care conțin C, H, O, acizi polibazici, hidroxiacizi, glicoli, zaharuri, unele amide, aminoacizi, aminoalcooli, acizi sulfonici, sulfinici, săruri de mine și acizi sînt solubile în apă.

Dacă compusul este solubil în H_2O și insolubil în eter poate fi :

a) ionic (sare) ;

b) conține două sau mai multe grupe polare cu cel mult 4 atomi de carbon pentru fiecare grupă polară.

Dacă compusul este solubil atît în apă, cît și în eter :

a) nu este ionic ;

b) conține patru sau mai puțini atomi de carbon ;

c) are o grupă funcțională care este polară și este capabilă de a forma legături de hidrogen ;

d) nu conține mai mult decît o grupă polară puternică, alcooli, aldehide, cetone, acizi, anhidride (C_4-C_5) amine, nitril, clorhidrine, halogenoacizi.

Substanțele nepolare sau slab polare se dizolvă în eter din cauză că la fel ca eterul sînt neasociate.

3.2.3. Fenoli

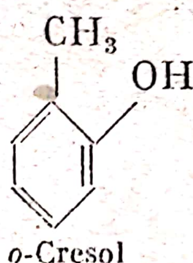
Definiţie. Sînt substanţe organice care conţin grupa hidroxil HO legată direct de un nucleu aromatic. Numele de fenoli derivă de la cuvîntul „fen“, denumire veche dată benzenului. De altfel, sufixul „ol“ arată existenţa în moleculă a grupării hidroxilice.

Fenolii toluenului se numesc cresoli, fenolii naftalinei — naftoli iar de la xileni derivă xilenoli.

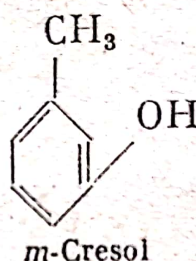
Clasificare : După numărul grupelor HO grefate pe nucleul benzenic se împart în :

a) monofenoli

Fenol



o-Cresol

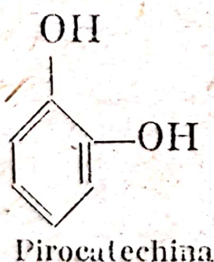


m-Cresol

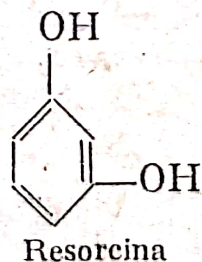
p-Cresol

Cei trei cresoli sînt izomeri de poziţie.

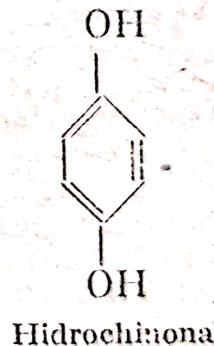
b) Polifenoli



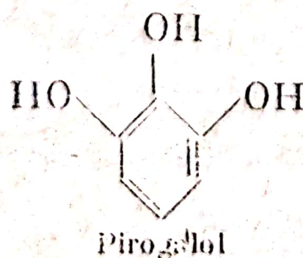
Pirocatechina



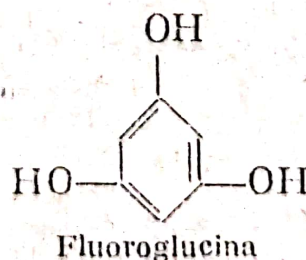
Resorcina



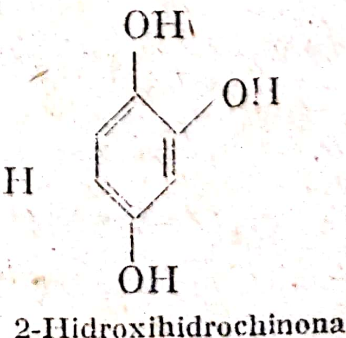
Hidrochinona



Pirogalol

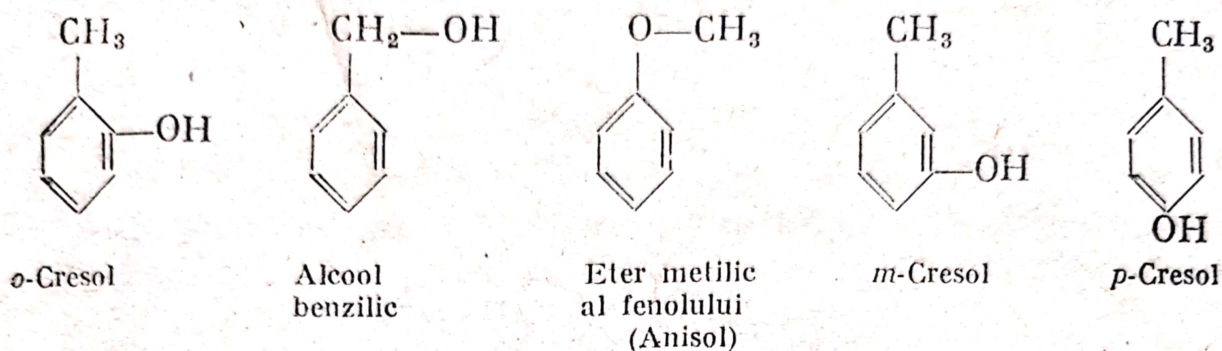


Fluoroglucina



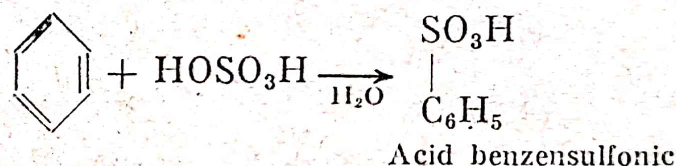
2-Hidroxihidrochinona

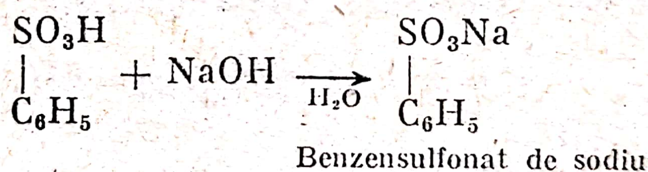
Sînt izomeri de funcţiune cu alcoolii şi eterii. Exemplu la formula C_7H_8O apar 5 izomeri:

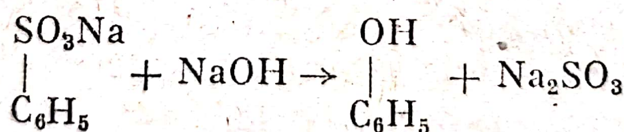


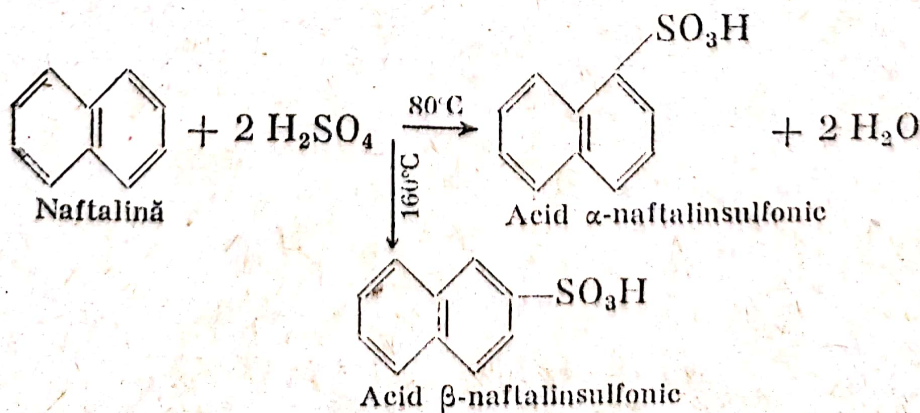
Metode de obţinere:

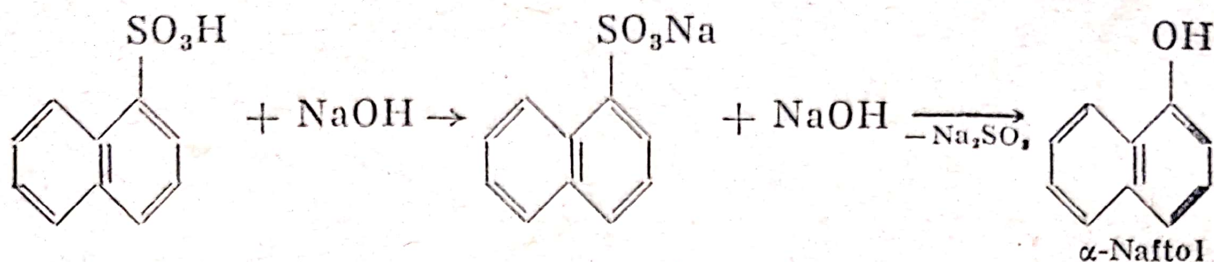
— Metoda topirii alcaline a sărurilor de Na a acizilor sulfonici aromatici:

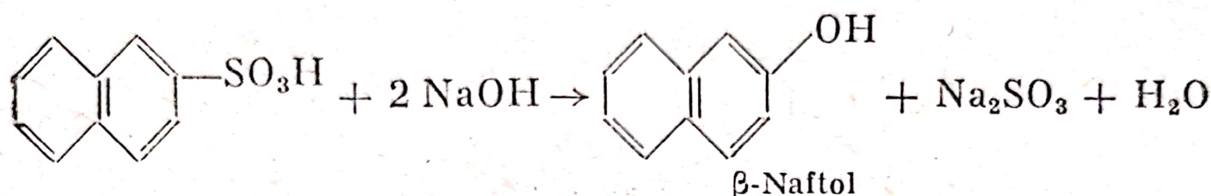






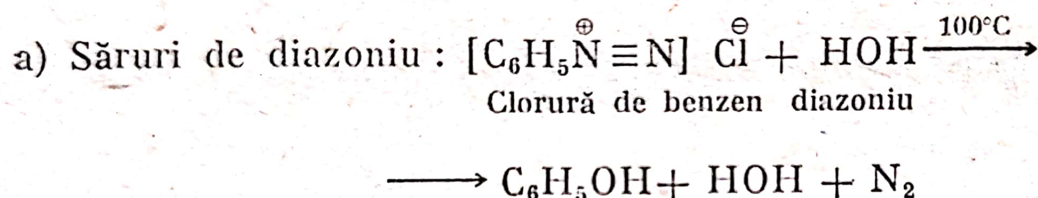






Pe această cale se obține fenolul la Combinatul de la Făgăraș.

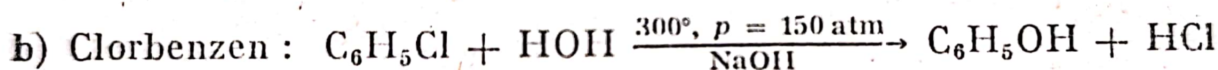
— Reacția de hidroliză:



a) Săruri de diazoniu: $[C_6H_5\overset{\oplus}{N}\equiv N]\overset{\ominus}{Cl} + HOH \xrightarrow{100°C}$

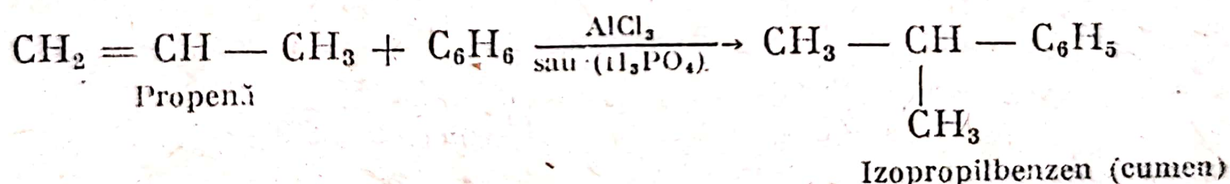
Clorură de benzen diazoniu

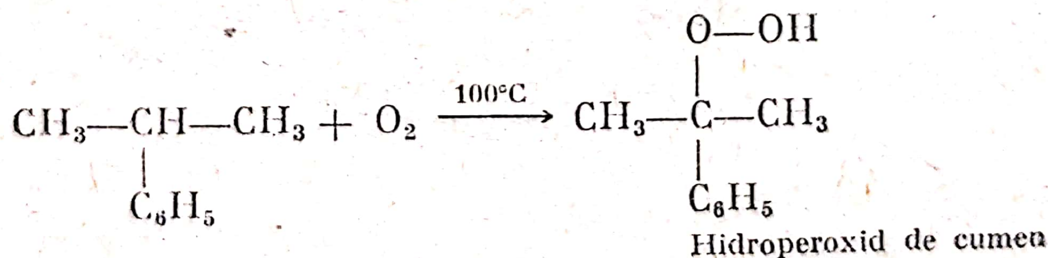
$\longrightarrow C_6H_5OH + HOH + N_2$

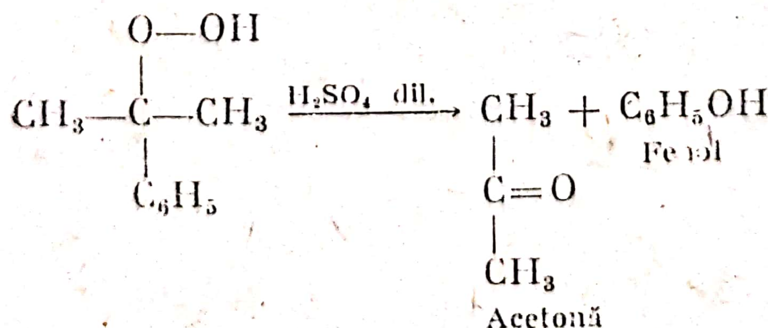


b) Clorbenzen: $C_6H_5Cl + HOH \xrightarrow[NaOH]{300°,\ p\ =\ 150\ atm} C_6H_5OH + HCl$

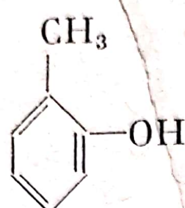
Din izopropil benzen, sau cumen se obține fenol, la Combinatul de cauciuc din orașul Gheorghe Gheorghiu-Dej:

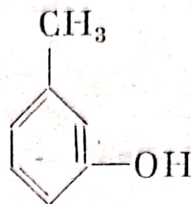


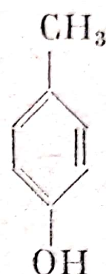




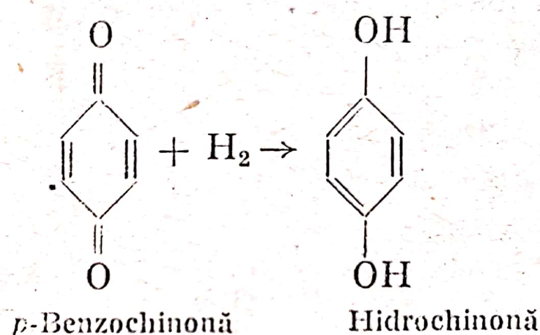
Din uleiul mediu al gudroanelor rezultate la distilarea uscată a cărbunilor de pămînt ce distilă între 170—230°C se găsește puțin fenol, alături de cei trei cresoli :





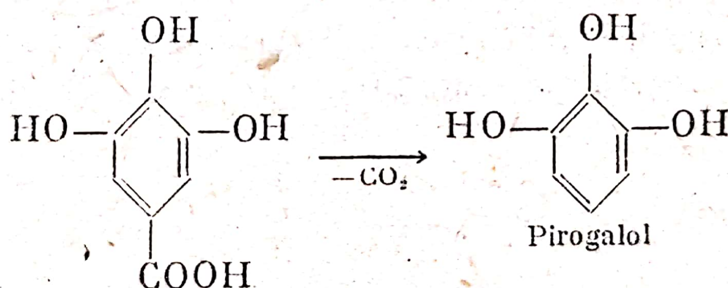


— reducerea chinonelor



p-Benzochinonă Hidrochinonă

Prin decarboxilarea acidului galic se obține pirogalolul



Pirogalol

Proprietăți fizice. Fenolii sînt substanțe solide, cristalizate, cu miros caracteristic pătrunzător.

Naftolii sînt inodori, sînt greu solubili în apă, dar solubili în solvenți organici.

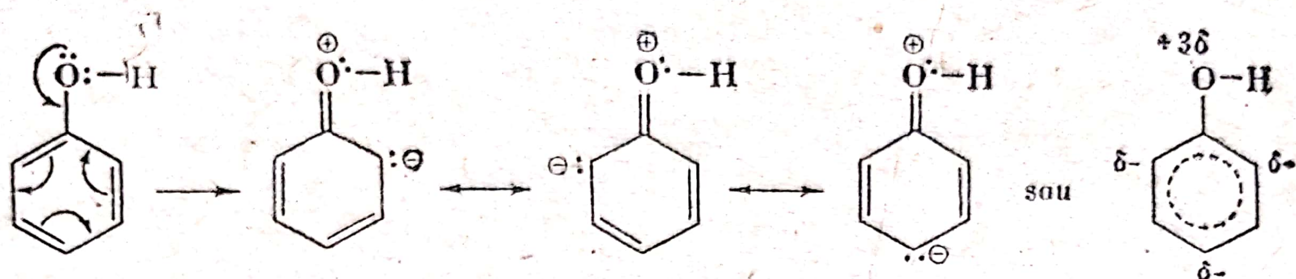
Proprietăți chimice

Dau 2 tipuri de reacții :

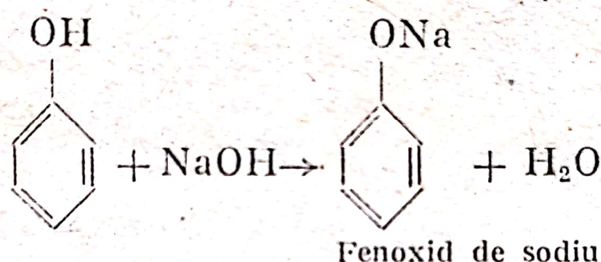
1. **Reacții date de grupa hidroxil HO.**

a) Caracter acid. Spre deosebire de alcooli care formează soluții neutre cu $pH = 7$, fenolii au caracter slab acid datorită influenței nu-

cleului aromatic asupra grupării HO. Nucleul aromatic atrăgător de electroni va micşora densitatea de electroni la atomul de oxigen, iar protonul grupei HO va fi cedat uşor unei baze:

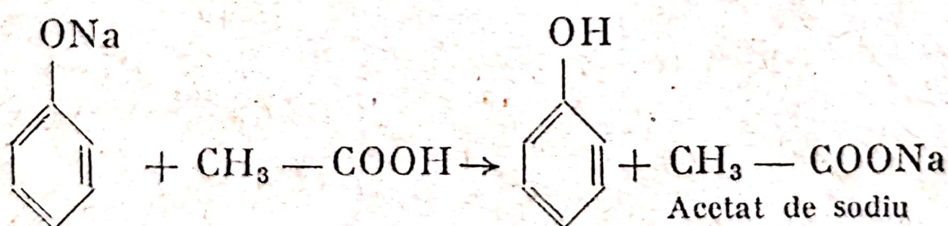


Caracterul acid poate fi pus în evidenţă prin reacţia cu hidroxizi alcalini obţinîndu-se fenoxizi şi apă:



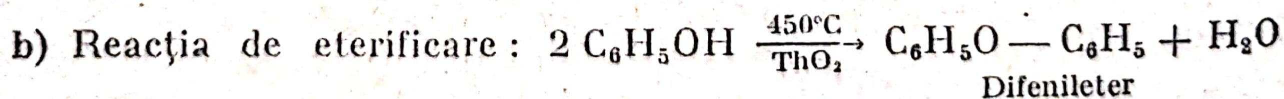
Fenoxid de sodiu

Ionul fenoxid $C_6H_5O^-$ este stabil în mediu apos deoarece este o bază mai slabă decît ionul hidroxid. Regenerarea fenolului din fenoxizi are loc printr-o reacţie de schimb cu acizi mai tari, chiar cu H_2CO_3:



Acetat de sodiu

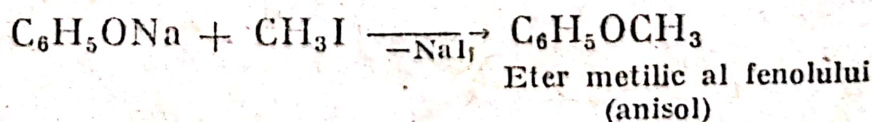
$$C_6H_5-ONa + H_2CO_3 \rightarrow C_6H_5-OH + NaHCO_3$$



b) Reacţia de eterificare: $2\,C_6H_5OH \xrightarrow[ThO_2]{450°C} C_6H_5O-C_6H_5 + H_2O$

Difenileter

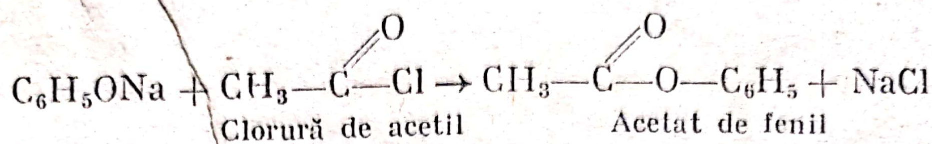
Eterii micşti se obţin din fenoxizi şi derivaţi halogenaţi:



$$C_6H_5ONa + CH_3I \xrightarrow[-NaI]{} C_6H_5OCH_3$$

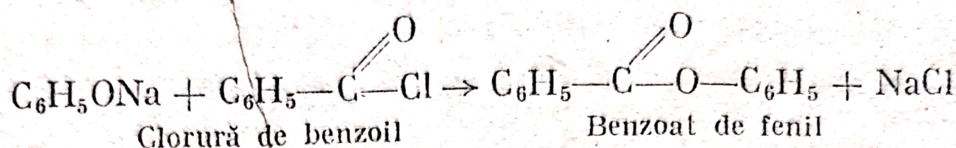
Eter metilic al fenolului (anisol)

c) Reacția de esterificare se face indirect tratînd fenoxizii cu cloruri sau anhidride acide:



$$C_6H_5ONa + CH_3-C(=O)-Cl \rightarrow CH_3-C(=O)-O-C_6H_5 + NaCl$$

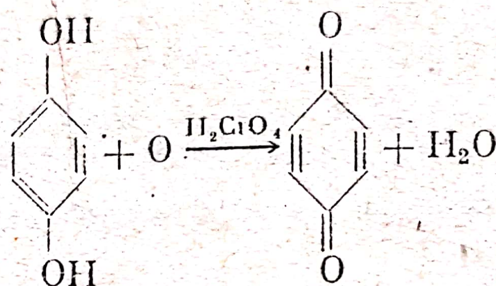
Clorură de acetil — Acetat de fenil



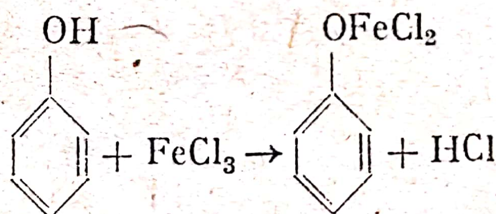
$$C_6H_5ONa + C_6H_5-C(=O)-Cl \rightarrow C_6H_5-C(=O)-O-C_6H_5 + NaCl$$

Clorură de benzoil — Benzoat de fenil

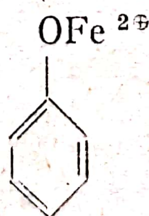
d) Reacția de oxidare:



e) Reacția de culoare dată cu $FeCl_3$ este o reacție de recunoaștere rezultînd un complex $C_6H_5OFeCl_2$. Nuanța culorii este dată de natura fenolului:

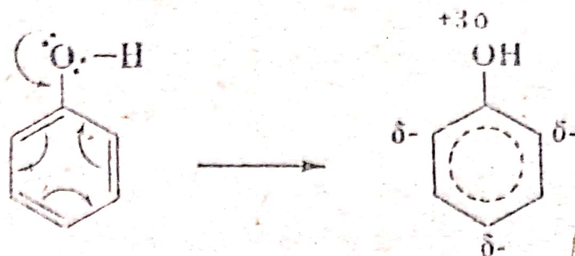


Culoarea violet pe care o dă fenonul cu $FeCl_3$ se datorește cationului

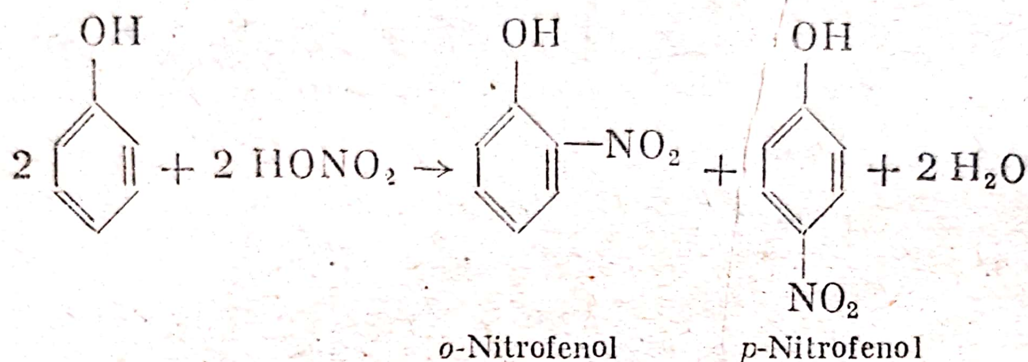


2. Reacții date de nucleul aromatic

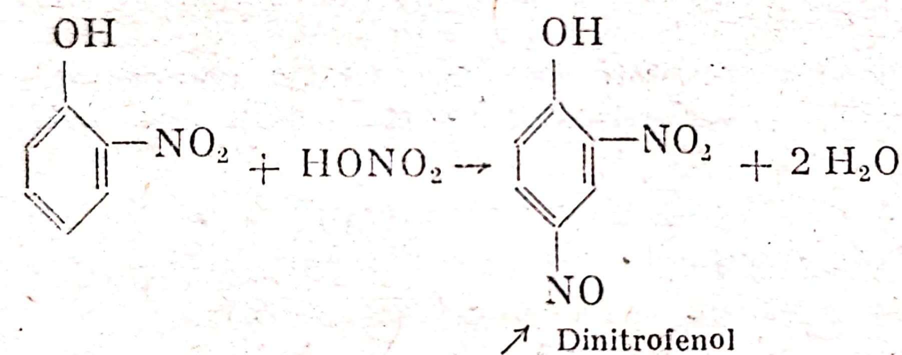
a) Reacții de substituție. Grupa HO fiind un substituent de ordinul I al 2-lea substituent intră în poziția *orto* sau *para*, față de hiroxil. Reacțiile de halogenare, nitrare, sulfonare, alchilare au loc mult mai ușor față de benzen (la temperatură mai joasă cu reactanți mai diluați) decît reacțiile similare benzenului datorită conjugării de electroni p ai oxigenului grupei HO cu electroni π ai nucleului benzenic:

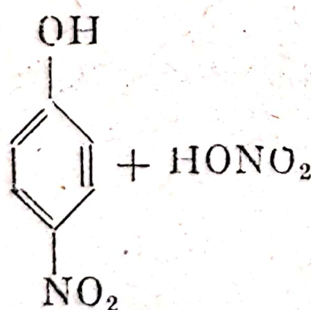


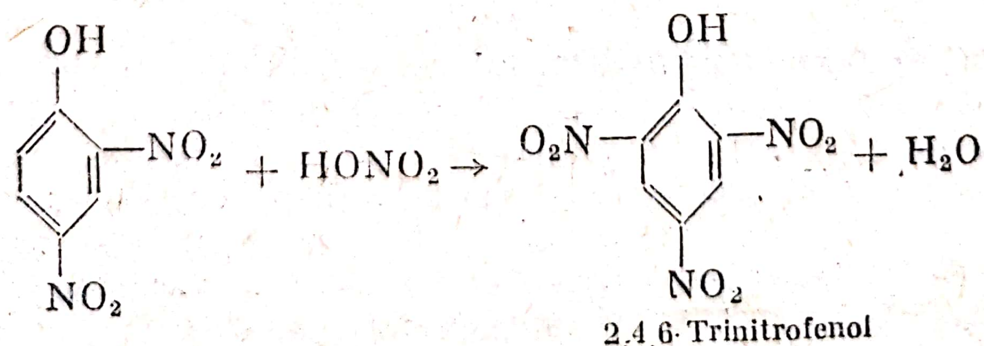
Astfel fenolul poate fi nitrat cu acid azotic diluat în timp ce benzenul necesită amestec sulfonitric:



orto-nitrofenolul se separă de *para*-nitrofenol prin distilare cu vapori de apă:

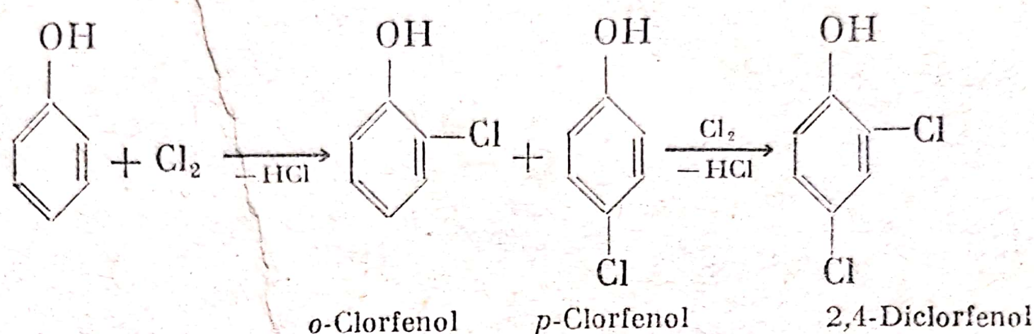




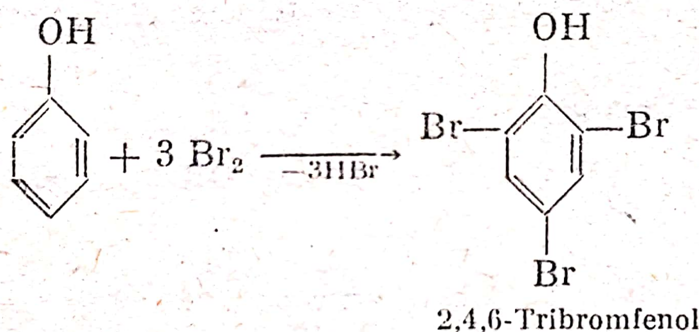


(acid picric) formează cristale galbene care explodează asemănător cu trotilul. De asemenea este colorant galben pentru lînă, mătase.

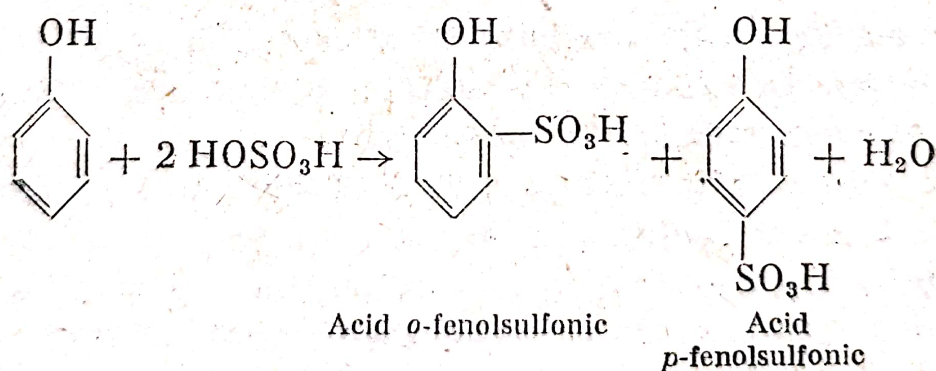
Reacţia de halogenare : dacă se introduce clor în fenol topit se obţine un amestec de *orto* şi *para*-clorfenol. Cu mai mult clor se formează 2,4-diclorfenol :



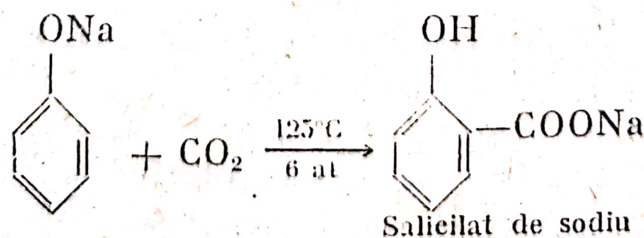
Dacă unei soluţii (apoase) de fenoxid de sodiu i se adaugă apă de brom apare un precipitat alb de 2,4,6-tribrom fenol :

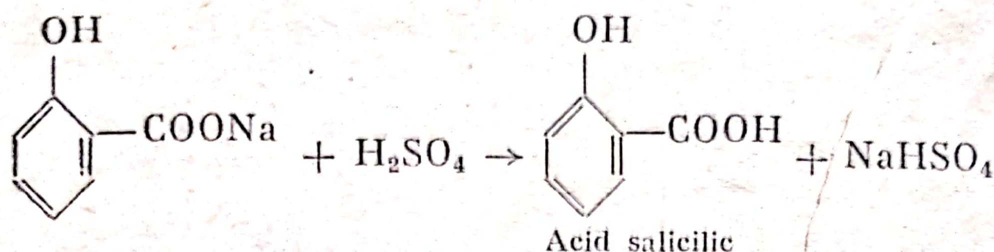


Reacţia de sulfonare :

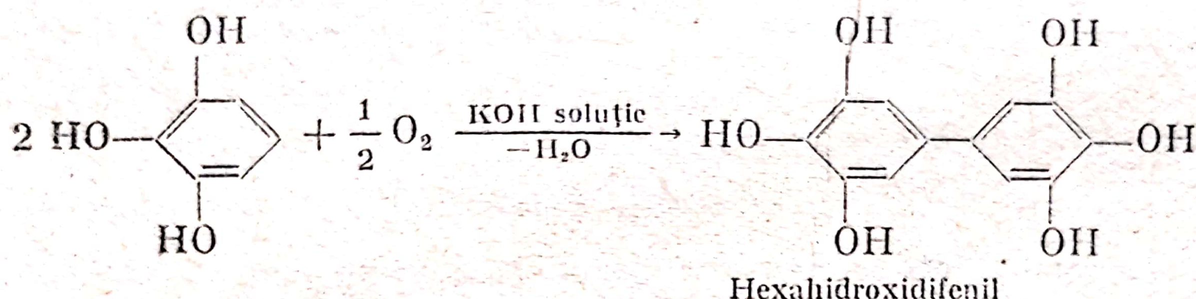


Reacţia de carboxilare a fenoxizilor Kolbe Schmidt :



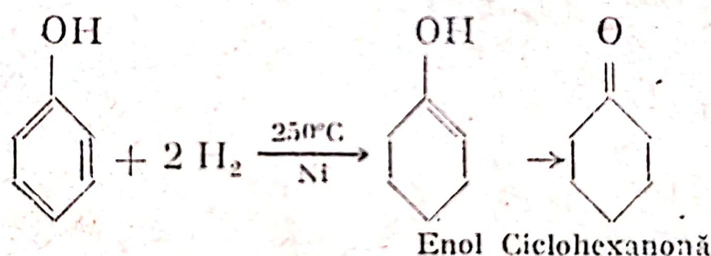


Reacţia de oxidare :



Această reacţie este folosită în analiza gazelor pentru dozarea cantitativă a oxigenului.

Reacţia de reducere :



Această reacţie stă la baza obţinerii relonului din fenol, la Săvineşti.

Întrebuinţări. În cantităţi mari fenolul obţinut din cumen se foloseşte la obţinerea relonului şi nailonului.

Fenolul obţinut prin metoda topirii alcaline nu se poate folosi în acest sens deoarece rezultă fire scurte care se rup repede datorită urmelor de sulf, conţinute. Fenolul rezultat prin metoda topirii alcaline este destinat industriei de coloranţi azoici, pentru obţinerea acidului picric sau răşinii fenoplaste (bachelita) prin condensare cu aldehida formică.

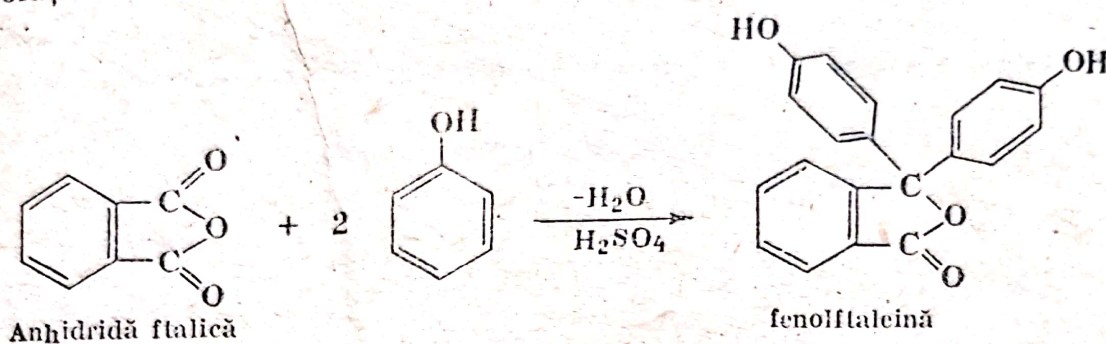
Fenolul este un dezinfectant extern. La fel sînt utilizaţi cresolii sub formă de emulsii într-o soluţie de săpun.

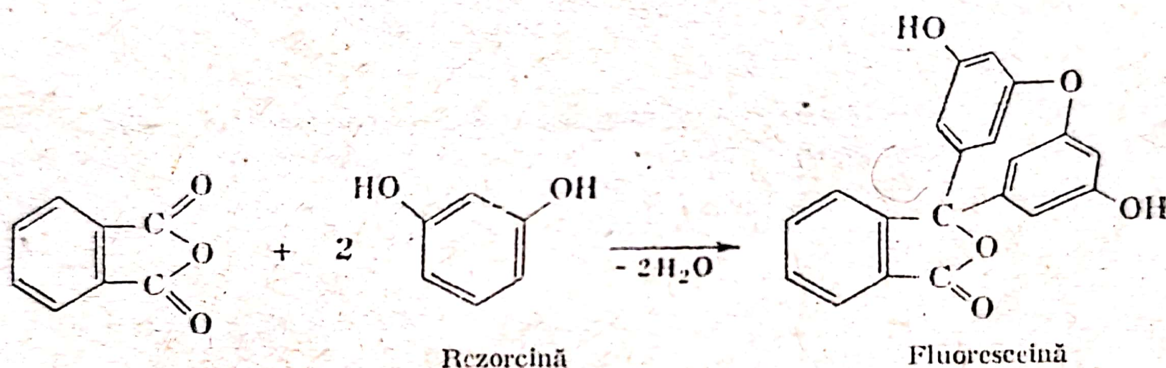
Se folosesc ca materie primă în sinteze de medicamente şi ierbicide. Naftolii se folosesc în industria coloranţilor. Pirocatechina şi hidrochinona se folosesc ca revelatori fotografici.

Probleme

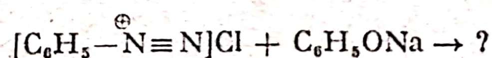
1. Să se arate ce structură are compusul rezultat prin condensarea fenolului cu anhidridă ftalică în mediu de acid sulfuric ? Acelaşi lucru dacă fenolul este înlocuit cu rezorcină?

Soluţie :



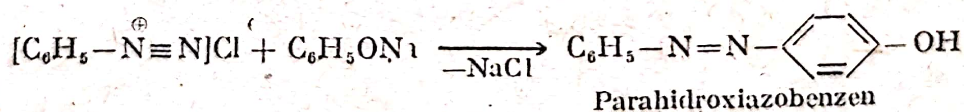


2. Să se numească colorantul care se obţine din clorură de benzendiazoniu şi fenoxid de sodiu :



$$[C_6H_5-\overset{\oplus}{N}\equiv N]Cl + C_6H_5ONa \rightarrow ?$$

Soluţie :



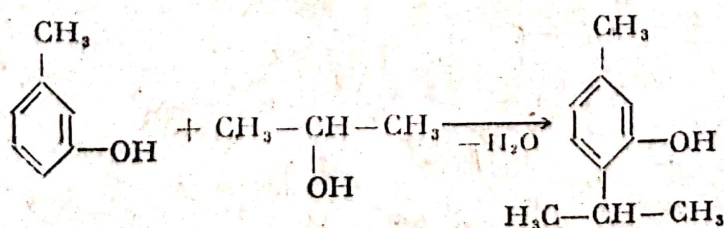
$$[C_6H_5-\overset{\oplus}{N}\equiv N]Cl + C_6H_5ONa \xrightarrow{-NaCl} C_6H_5-N=N-C_6H_4-OH$$

Parahidroxiazobenzen

3. Timolul este folosit ca antiseptic şi intră în compoziţia unor paste de dinţi. Se obţine industrial din *m*-cresol prin condensare cu 2-propanol în prezenţa H_2SO_4.

Să se scrie ecuaţia reacţiei de obţinere.

Soluţie :



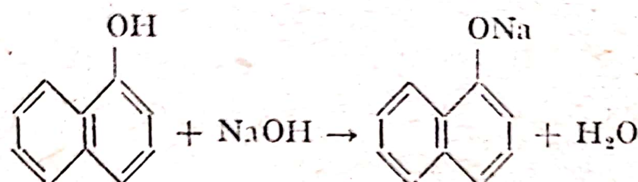
4. Cum se pot separa dintr-un amestec :
a) fenolul de benzen ;
b) naftolul de naftalină.

Soluţie :

a) Prin tratarea amestecului de fenol şi benzen cu o soluţie apoasă de NaOH, fenolul formează fenoxidul solubil în apă. Deasupra stratului apos se separă benzenul (nemiscibil cu apa).

Cu ajutorul unei pîlnii de separare se separă cele două straturi.

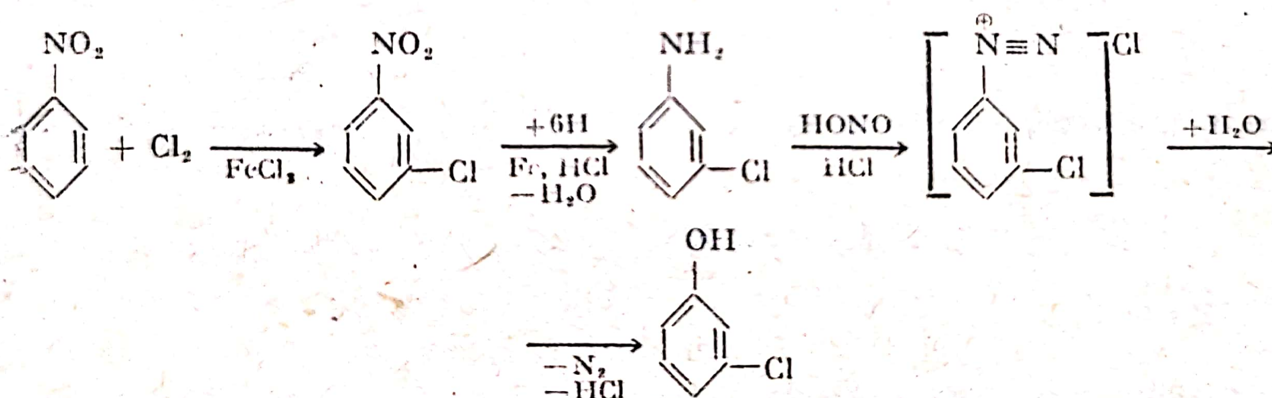
b) Prin tratarea amestecului de naftol şi naftalină cu o soluţie apoasă de NaOH, naftolul se dizolvă :



Precipitatul de naftalină care rămîne se filtrează. Se acidulează apoi soluţia apoasă cu H_2SO_4 cînd are loc precipitarea naftolului care se filtrează.

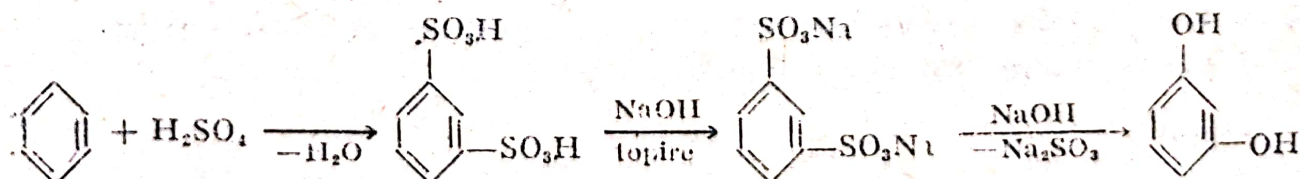
5. Plecînd de la nitrobenzen să se indice o metodă de preparare a *m*-clorfenolului.

Soluţie :



6. Să se prepare *m*-difenol (rezorcina) din benzen.

Soluţie :



7. La Combinatul de cauciuc din oraşul Gheorghe Gheorghiu-Dej se fabrică fenol prin procedeul cumen. Pentru obţinerea unui randament optim, prima fază de oxidare a cumenului este condusă în aşa fel încît în masa de reacţie să se afle o concentraţie de maximum 25 % hidroperoxid de cumen, deoarece la concentraţii mai mari randamentul în hidroperoxid scade.

a) Pentru atingerea concentrației de mai sus a hidroperoxidului de cumen în masa de reacție, ce cantitate de cumen se transformă în hidroperoxid și ce cantitate trebuie să se introducă în procesul de fabricație, pentru a se obține 10 tone masă de reacție?

b) Care este conversia cumenului în hidroperoxid de cumen?

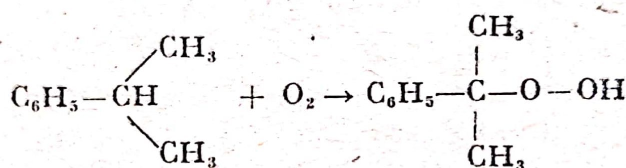
c) Ce cantitate de fenol se obține din cumenul transformat în această fază?

Soluție:

a) Se calculează cantitatea de hidroperoxid de cumen aflată în 10 tone masă de reacție:

$$\frac{10\cdot 25}{100} = 2{,}5 \text{ tone hidroperoxid de cumen}$$

Ecuația reacției de oxidare a cumenului este:



Se calculează conform acestei ecuații, cantitatea de cumen transformată în 2,5 tone de hidroperoxid de cumen:

$$x = \frac{2{,}5\cdot 120}{152} = 1{,}973 \text{ t cumen}$$

10 tone masă de reacție — 2,5 tone hidroperoxid de cumen = 7,5 t cumen netransformat.

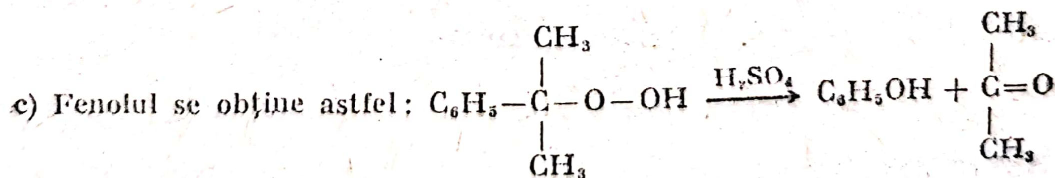
Total cumen introdus în procesul de fabricație = 7,5 t + 1,973 = 9,473 t.

b) Conversia cumenului în hidroperoxid de cumen se calculează după formula:

$$\text{conversie \% în hidroperoxid de cumen} = \frac{\text{cumen transformat}}{\text{cumen introdus în fabricație}}\cdot 100$$

$$\text{conversie \%} = \frac{1\,973}{9{,}473}\cdot 100 = 20{,}82\,\%.$$

c) Fenolul se obține astfel:



Cantitatea de fenol este $\frac{2{,}5\cdot 94}{154} = 1{,}54$ t fenol.

8. O substanță organică ternară (CHO) cu $M = 94$ are 13 atomi în moleculă. La arderea unui mol de substanță organică se obțin 6 moli de CO_2. Care este substanța organică?

Soluție:

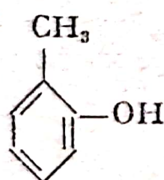
Se notează cu x, y, z numărul de atomi-g corespunzători.

$$12x + y + 16z = 94$$
$$x + y + z = 13$$
$$\text{dar } x = 6$$
$$12x + y + 16z = 94$$
$$x + y + z = 13$$
$$11x + 15z = 81$$
$$x = 6$$
$$66 + 15z = 81$$
$$15z = 81 - 66 = 15$$
$$z = 1$$
$$x + y + z = 13$$
$$6 + y + 1 = 13$$
$$y = 6$$

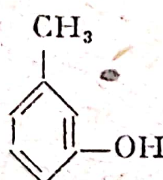
Deci formula moleculară este C_6H_6O. Formula de structură este C_6H_5OH (fenol).

9. Să se scrie izomerii posibili corespunzători formulei moleculare C_7H_8O. Să se aleagă dintre aceştia substanţa sau substanţele capabile să reacţioneze cu NaOH.

Soluţie :

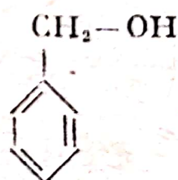


o — Cresol,

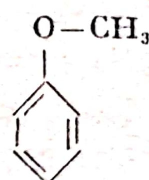


m — Cresol

p — Cresol



Alcool benzilic



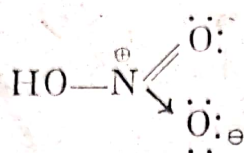
Eter metilic al fenolului (Anisol)

Primele trei substanţe reacţionează cu NaOH.

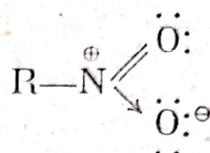
3.3. NITRODERIVAŢI

Definiţie. Sînt substanţe organice care conţin în moleculă grupa $—NO_2$ (nitro) legată de un radical de hidrocarbură alifatic sau aromatic.

Structura grupei nitro. Compuşii care conţin grupa nitro NO_2, pot fi consideraţi ca derivaţi ai acidului azotic, în care un hidroxil este înlocuit cu un radical organic.



Acid azotic

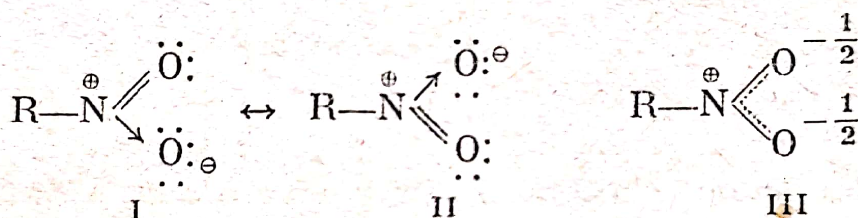


Nitro-derivat

În aceste formule un atom de oxigen se leagă de atomul de azot prin dublă legătură iar altul prin legătură coordonativă. Ar trebui ca cele două distanțe azot-oxigen să fie inegale, legăturile duble fiind mai scurte decît cele simple.

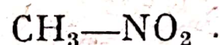
În realitate, măsurătorile făcute prin diferite metode precizează că ambele legături azot-oxigen sînt egale. Structurile care nu arată repartiția corectă a electronilor în moleculă se numesc structuri limită.

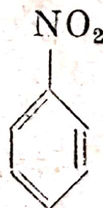
Dacă pentru o substanță se admit mai multe structuri limită mezomere nici una nu arată repartiția adevărată a electronilor în moleculă starea reală va rezulta din suprapunerea tuturor stărilor limită și conține electroni π repartizați uniform



III — structură reală intermediară între structurile limită I și II.

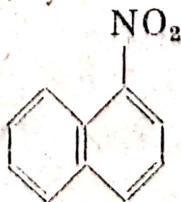
Numele nitroderivaților se formează adăugînd cuvîntul nitro la numele hidrocarburii de la care derivă nitroderivatul respectiv.





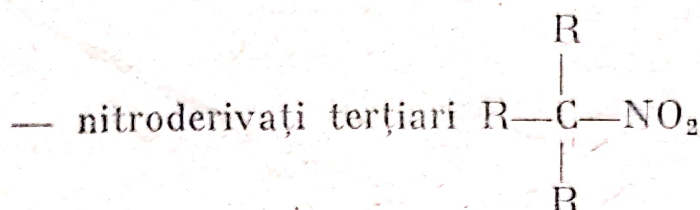
Nitrometan Nitrobenzen

Clasificare. 1) După natura radicalului de hidrocarbură se clasifică în: nitroalcani ex. $CH_3—CH_2—NO_2$ — nitroetan și nitroderivați aromatici



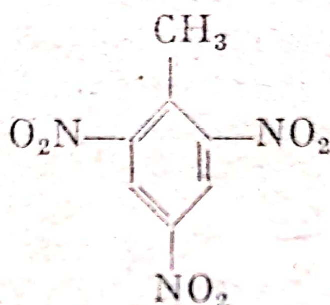
α-Nitronaftalina

2) După felul carbonului de care se leagă grupa NO_2 se împart în:
— nitroderivați primari $R—CH_2—NO_2$
— nitroderivați secundari $R—CH—NO_2$



— nitroderivați terțiari

3) După numărul grupelor nitro pot fi mononitroderivați și polinitroderivați $CH_3—NO_2$,

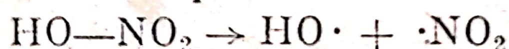


2,4,6-Trinitrotoluen

Metode de obținere: nitrare directă.

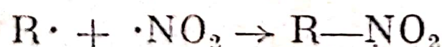
Nitrarea alcanilor se efectuează fie în faza lichidă cu HNO_3 diluat în tuburi închise la presiune înaltă (Konovalov) fie în fază gazoasă la temperaturi între 150 și 450°C (Hass).

Această reacție are loc prin intermediul radicalilor liberi:



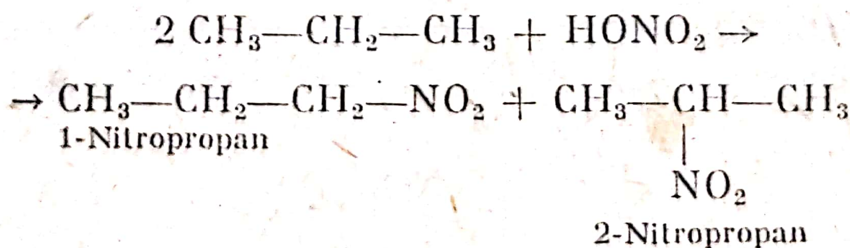
$$HO—NO_2 \rightarrow HO\cdot + \cdot NO_2$$

$$R—H + \cdot NO_2 \rightarrow HNO_2 + R\cdot$$



$$R\cdot + \cdot NO_2 \rightarrow R—NO_2$$

Grupa nitro nu intră în anumite poziții ca în cazul nitrării hidrocarburilor aromatice ci se poate atașa la oricare din atomii de carbon ai catenei.



$$2\,CH_3—CH_2—CH_3 + HONO_2 \rightarrow$$

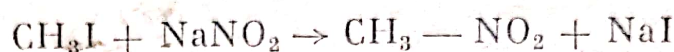
$$\rightarrow CH_3—CH_2—CH_2—NO_2 + CH_3—CH(NO_2)—CH_3$$

1-Nitropropan

2-Nitropropan

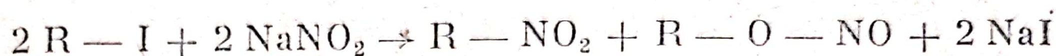
În condiții energice de reacție se obțin și nitroderivați inferiori $CH_3—NO_2$, $CH_3—CH_2—NO_2$ prin ruperea catenei hidrocarburii respective.

Recent nitroalcanii se obţin prin tratarea derivaţilor halogenaţi cu $NaNO_2$:



$$CH_3I + NaNO_2 \rightarrow CH_3 - NO_2 + NaI$$

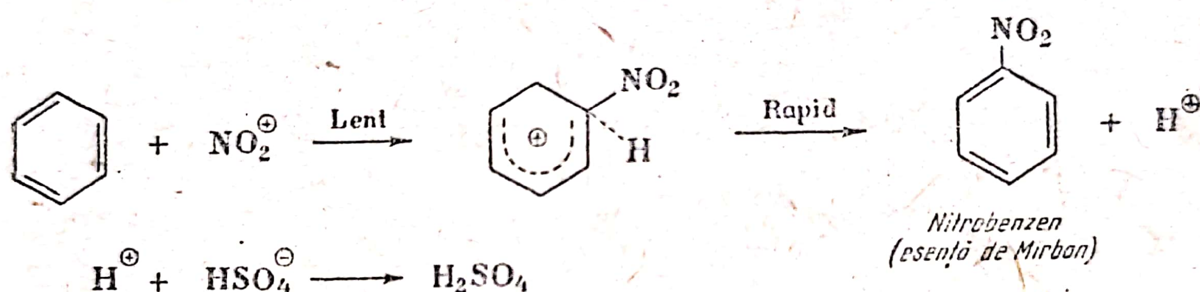
Prin această metodă se obţin alături de nitroderivaţi şi esteri ai acidului azotos izomeri cu ei, care se pot separa prin distilare:



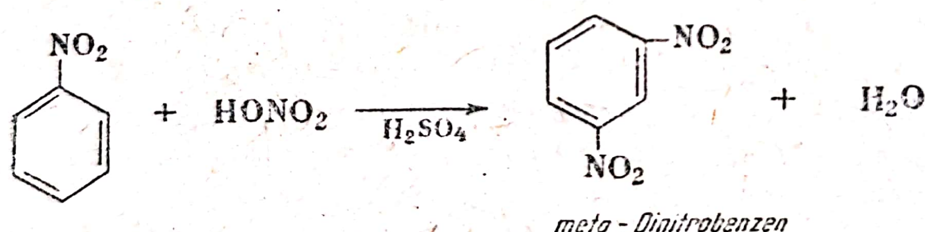
$$2\,R - I + 2\,NaNO_2 \rightarrow R - NO_2 + R - O - NO + 2\,NaI$$

Nitroderivaţi aromatici. Nitrarea hidrocarburilor aromatice se face cu amestec sulfonitric, agentul de nitrare fiind ionul nitroniu un agent electrofil.

$$HONO_2 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons NO_2^{\oplus} + 2HSO_4^{\ominus} + H_3O^{\oplus}$$



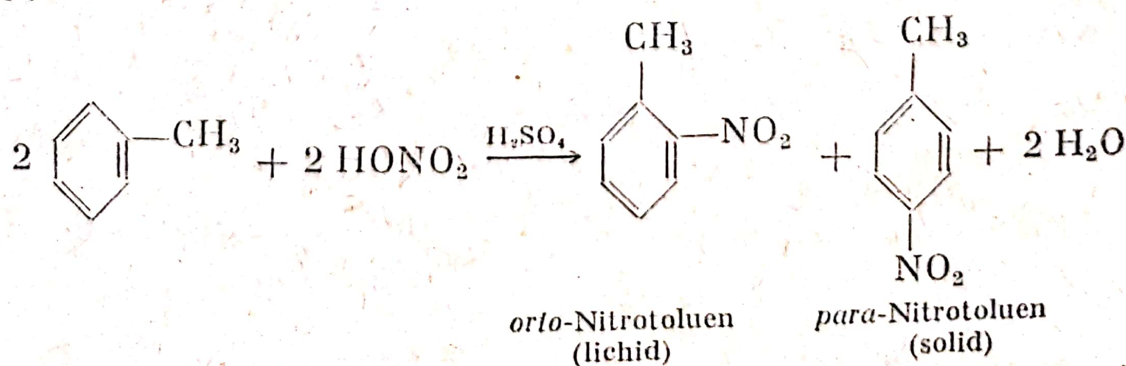
Nitrobenzen
(esență de Mirban)



meta - Dinitrobenzen

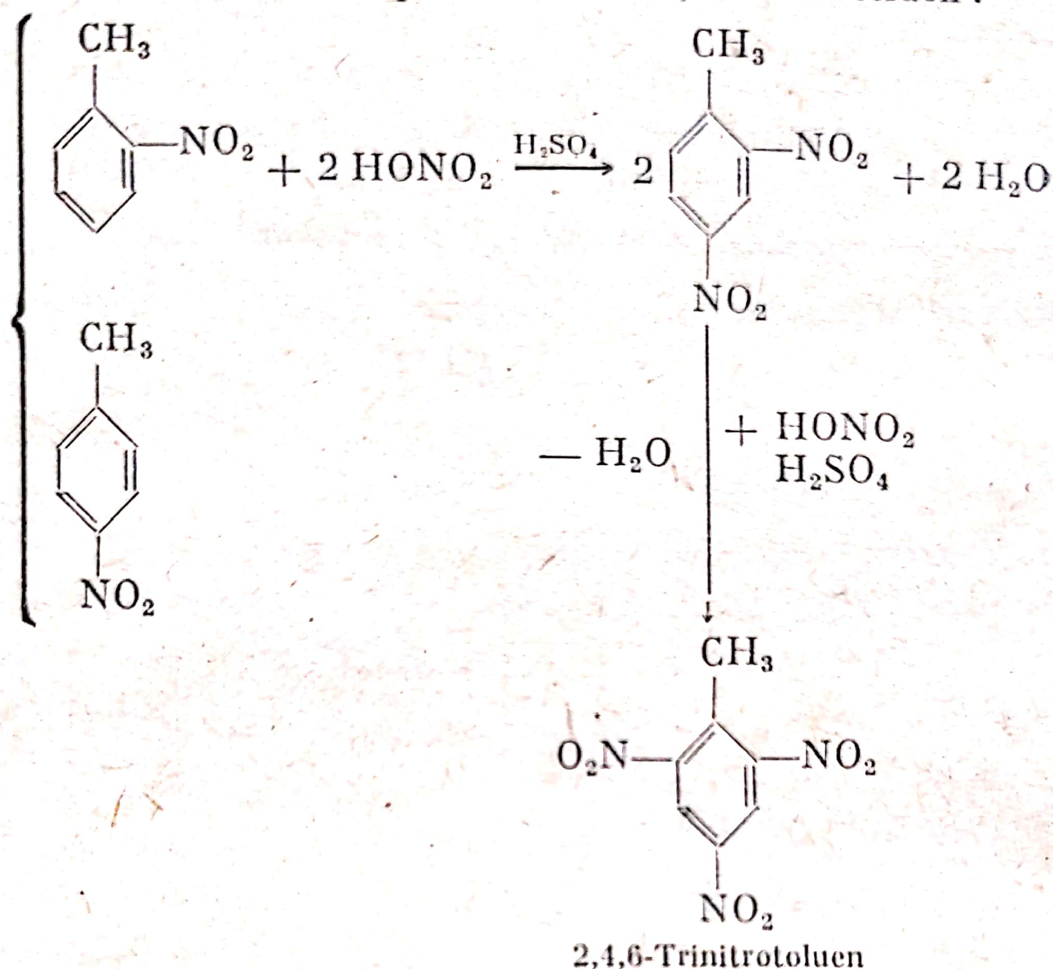
grupa $—NO_2$ este substituent de ordinul II, deoarece un al 2-lea substituent intră în poziţia *meta* faţă de grupa NO_2. Grupa $—NO_2$ este o grupă cromoforă (determină apariţia culorii).

Acumularea de grupe NO_2 în nucleul aromatic duce la: închiderea culorii, schimbarea stării de agregare şi creşterea proprietăţilor explozive:



orto-Nitrotoluen (lichid)　　*para*-Nitrotoluen (solid)

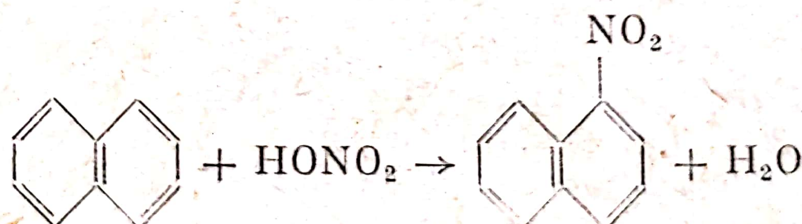
Dacă sînt nitraţi mai departe rezultă 2,4-dinitrotoluen :



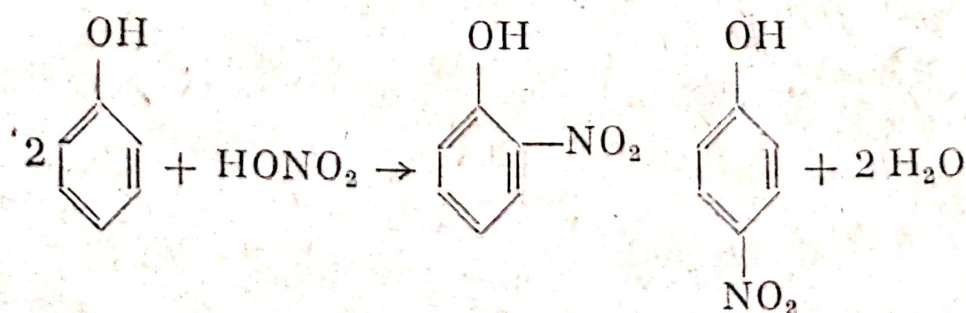
2,4,6-Trinitrotoluen

2,4,6-Trinitrotoluenul (trotil), exploziv de mină, formează cristale galbene higroscopice. În prezenţa unei capse de fulminat de mercur sau NH_4NO_3 explodează şi formează : CO, CO_2, N_2 şi H_2O.

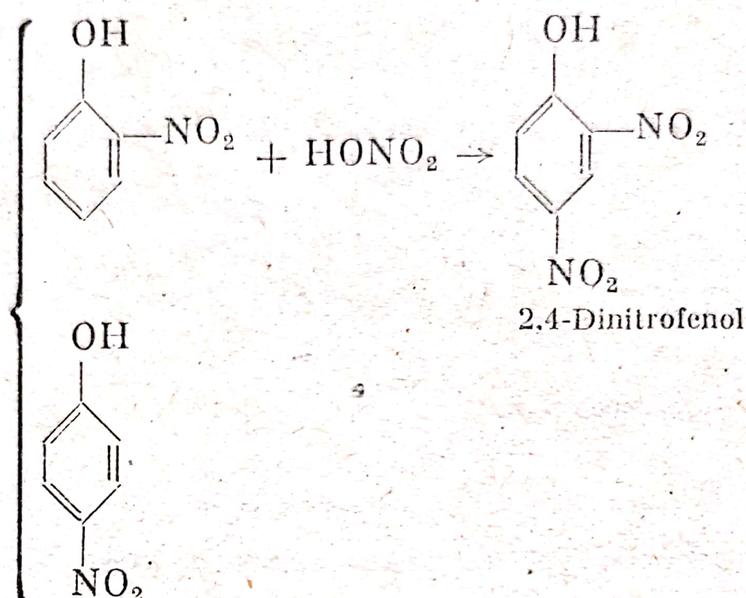
Prin nitrarea naftalinei se obţine α-nitronaftalina izomerul β-se obţine indirect :

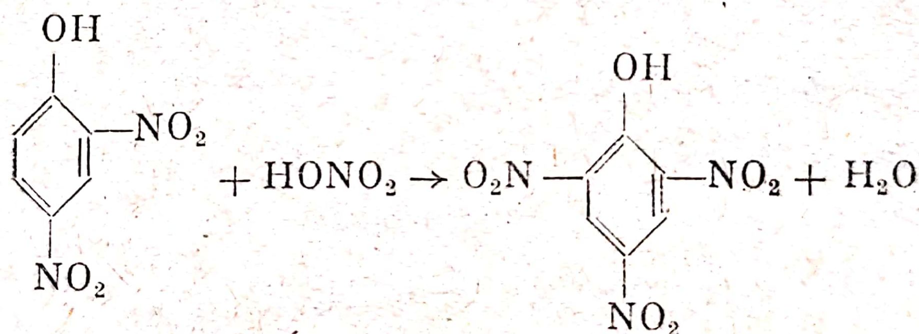


Fenolul poate fi nitrat cu HNO_3 diluat la fierbere :



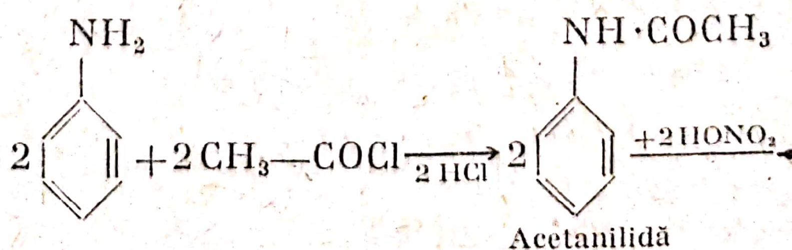
Cei 2 izomeri se separă prin antrenare cu vapori de apă:



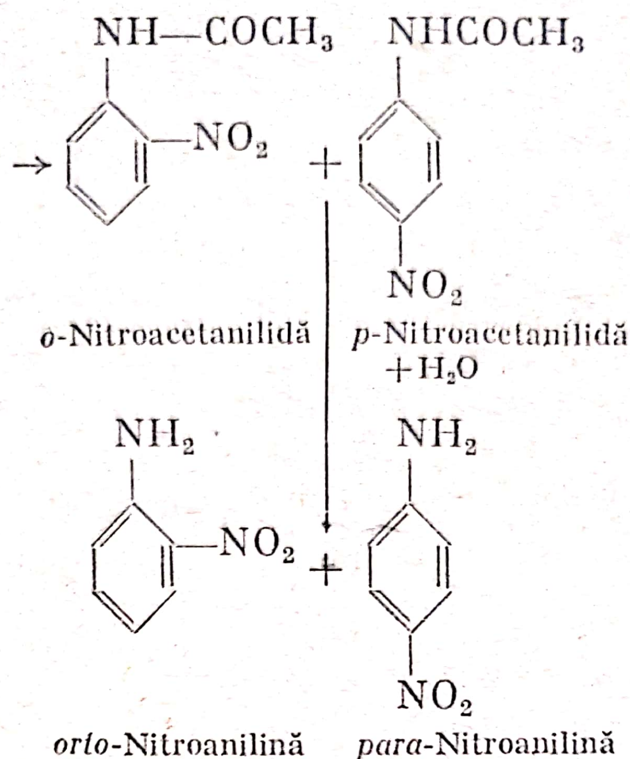


2,4,6-Trinitrofenol
(acid picric, exploziv, colorant galben pentru lînă și mătase)

Nitrarea anilinei, se face indirect:



Acetanilidă

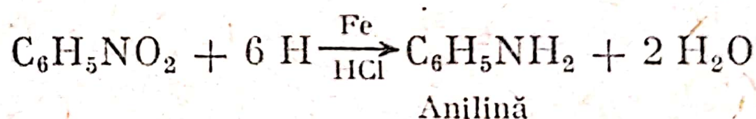


Proprietăţi fizice. Nitroalcanii sînt lichide incolore. Nitroderivaţii aromatici sînt substanţe lichide sau solide galbene cu miros de migdale amare. Sînt insolubili în apă, solubili în alcool eter.

Proprietăţi chimice

1. Reacţia de reducere

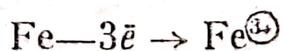
a) în mediu acid se obţin amine primare:



$$C_6H_5NO_2 + 6\,H \xrightarrow[HCl]{Fe} C_6H_5NH_2 + 2\,H_2O$$

Anilină

Pe această cale se fabrică industrial anilina din nitrobenzen. Electronii necesari provin din metal care trece în ionii săi

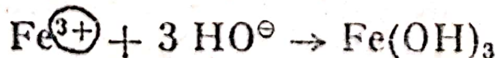


$$Fe - 3\bar{e} \rightarrow Fe^{3+}$$

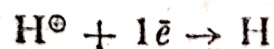
Protonii necesari provin în parte din acid, în parte din apă:

$$HCl \rightarrow H + Cl$$

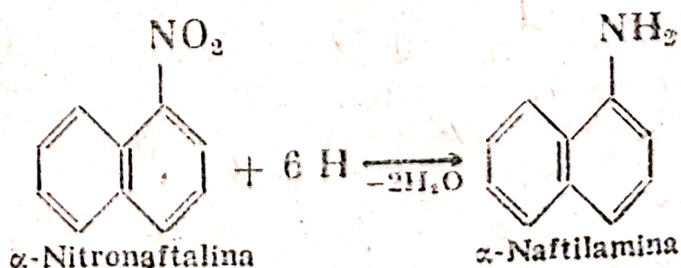
$$H_2O \rightarrow H^{\oplus} + HO^{\ominus}$$



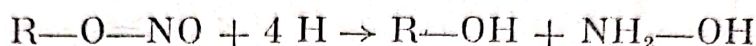
$$Fe^{3+} + 3\,HO^{\ominus} \rightarrow Fe(OH)_3$$



$$H^{\oplus} + 1\bar{e} \rightarrow H$$



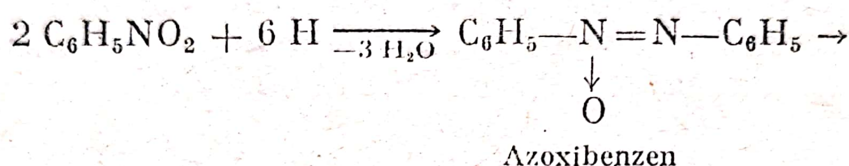
Această reacţie demonstrează faptul că atomul de azot este legat direct de atomul de carbon al radicalului hidrocarbonat. Prin reducerea esterilor acidului azotos izomeri, cu nitroderivaţii se obţin alcool şi amoniac sau hidroxil amină.



$$R—O—NO + 4\,H \rightarrow R—OH + NH_2—OH$$

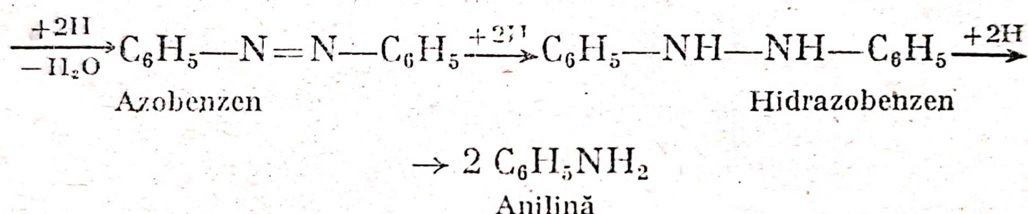
$$R—O—NO + 6\,H \rightarrow R—OH + NH_3 + H_2O$$

b) reducere în mediu neutru (cu Zn şi NH_4Cl)



$$2\,C_6H_5NO_2 + 6\,H \xrightarrow[-3\,H_2O]{} C_6H_5—\underset{\underset{O}{\downarrow}}{N}=N—C_6H_5 \rightarrow$$

Azoxibenzen



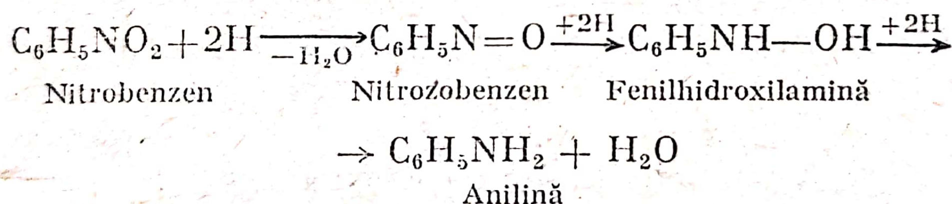
$$\xrightarrow[-H_2O]{+2H} C_6H_5—N=N—C_6H_5 \xrightarrow{+2H} C_6H_5—NH—NH—C_6H_5 \xrightarrow{+2H}$$

Azobenzen — Hidrazobenzen

$$\rightarrow 2\,C_6H_5NH_2$$

Anilină

c) reducere în mediu bazic (Zn + NaOH).



$$C_6H_5NO_2 + 2H \xrightarrow[-H_2O]{} C_6H_5N=O \xrightarrow{+2H} C_6H_5NH—OH \xrightarrow{+2H}$$

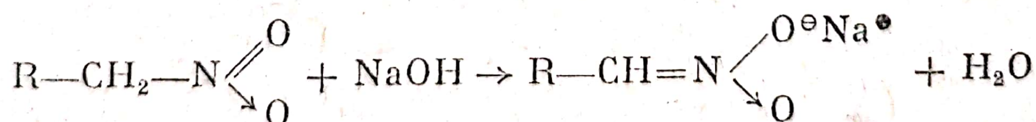
Nitrobenzen — Nitrozobenzen — Fenilhidroxilamină

$$\rightarrow C_6H_5NH_2 + H_2O$$

Anilină

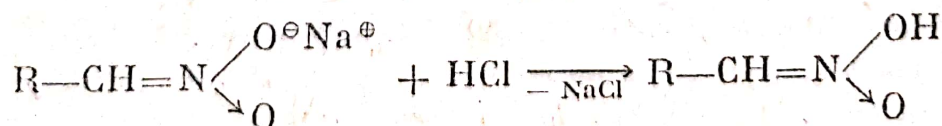
2. Reacţia cu NaOH

Nitroderivaţii primari şi secundari formează cu NaOH săruri solubile în apă comportîndu-se ca acizi, dar viteza acestei reacţii este măsurabilă, în timp ce o reacţie de neutralizare acid bază este instantanee :



$$R—CH_2—N\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow O} + NaOH \rightarrow R—CH=N\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O^{\ominus}Na^{\oplus}}{\searrow O} + H_2O$$

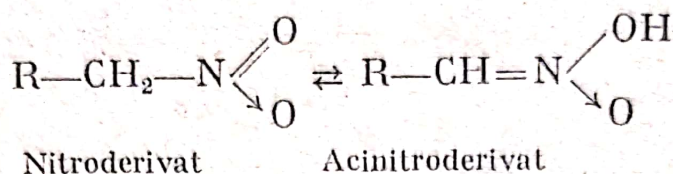
De aceea, nitroderivaţii se mai numesc pseudoacizi



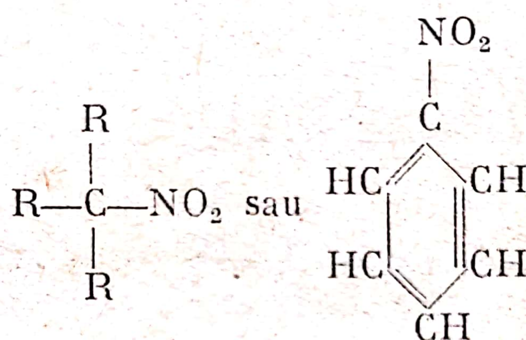
$$R—CH=N\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O^{\ominus}Na^{\oplus}}{\searrow O} + HCl \xrightarrow[-NaCl]{} R—CH=N\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OH}{\searrow O}$$

Din sărurile formate printr-o reacţie de schimb cu un acid mineral nu se obţine nitroderivatul iniţial, ci un izomer al său acinitroderivat.

Acinitroderivaţii sînt substanţe tautomere cu nitroderivaţii, ce diferă prin locul dublei legături şi poziţia unui atom de hidrogen :

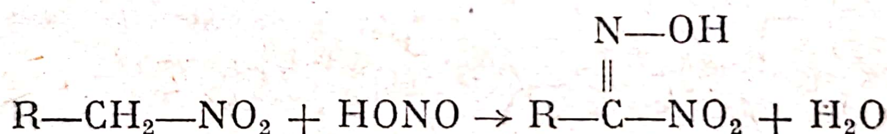


Nitroderivaţii terţiari şi alifatici aromatici nu se comportă ca acizi slabi deci nu prezintă fenomenul de tautomerie din cauza lipsei de hidrogen la atomul de carbon de care se leagă grupa NO_2 :

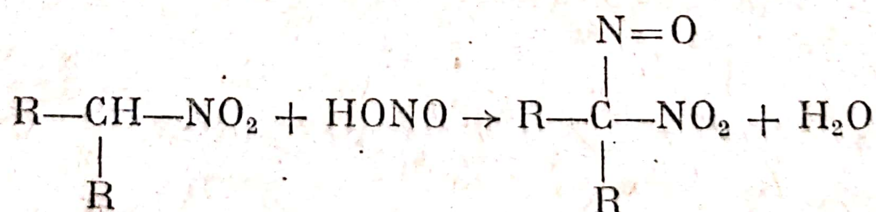


3) Reacţia cu acidul azotos este o reacţie de recunoaştere.

Nitroderivaţii primari formează acizi nitroli :



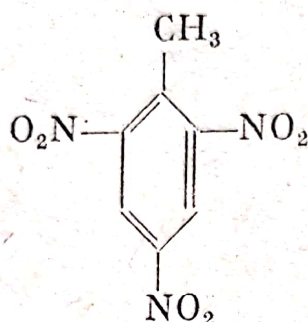
Acizii nitroli sînt substanţe incolore, sărurile lor fiind colorate în roşu intens. Nitroderivaţii secundari formează pseudonitroli. Pseudonitrolii sînt substanţe cristalizate, incolore, dar care în stare topită şi în soluţii de eter au culoare albastră :



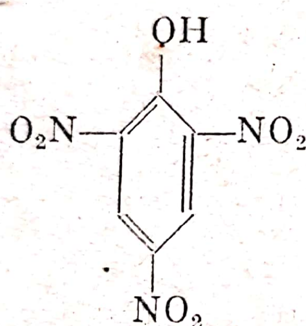
Nitroderivaţii terţiari nu reacţionează cu HNO_2 datorită lipsei de hidrogen la atomul de carbon de care este legată grupa NO_2.

Întrebuinţări. $Cl_3C—NO_2$ cloropicrina are acţiune puternic iritantă asupra mucoaselor, de aceea a fost utilizată ca substanţă toxică de

luptă. În prezent se folosește ca insecticid în agricultură. $C_6H_5-NO_2$ lichid gălbui cu miros de migdale amare se folosește la parfumarea săpunului, la fabricarea anilinei



trotilul este exploziv minier



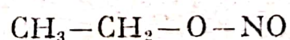
acidul picric este exploziv și colorant galben.

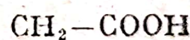
În laborator se folosește pentru identificarea hidrocarburilor aromatice formînd cu acestea combinații complexe caracteristice numite picrați.

Exerciții și probleme :

1. Să se scrie izomerii substanței cu formula $C_2H_5NO_2$.

Soluție :



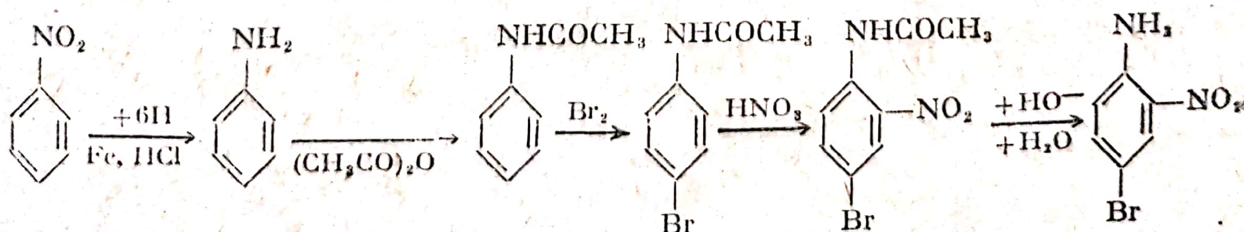


Nitroetan — Azotit de etil — Glicocol

Cele trei substanțe sînt izomeri de funcțiune.

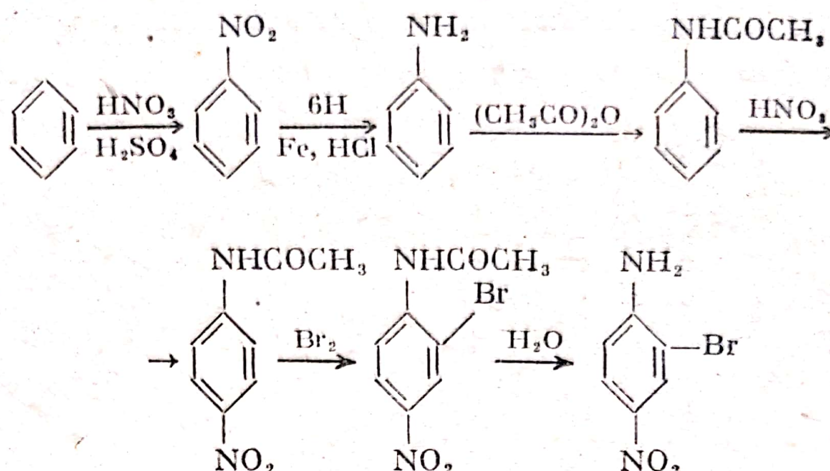
2. Să se sintetizeze 4-brom-2-nitroanilina din nitrobenzen.

Soluție :



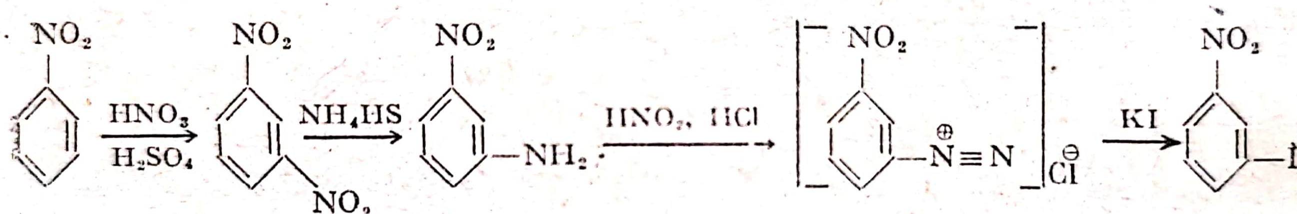
3. Să se sintetizeze din benzen 2-brom-4-nitroanilina.

Soluţie :



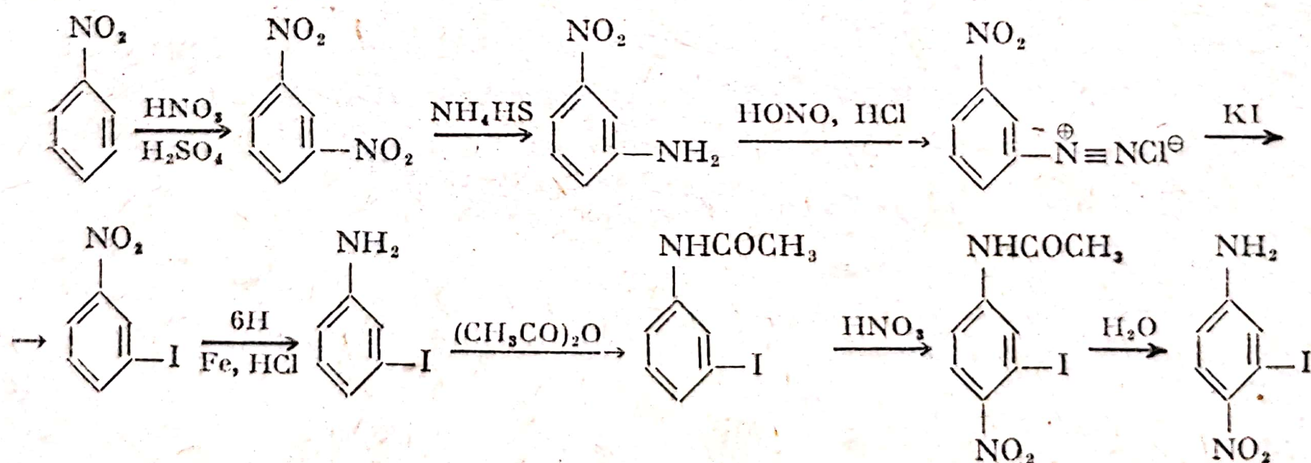
4. Plecînd de la nitrobenzen să se indice o metodă de preparare a 3-iod-nitrobenzenului.

Soluţie :



5. Cum se obţine din nitrobenzen 3-iod-4-nitroanilina.

Soluţie :



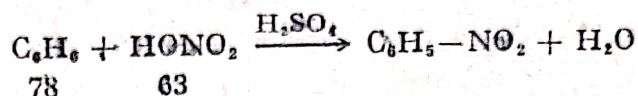
6. Se nitrează 10 kg benzen cu un amestec nitrant, avînd următoarea compoziţie: 50% H_2SO_4, 40% HNO_3 şi 10% H_2O.

Se utilizează practic 2% HNO_3 în exces, faţă de cantitatea calculată teoretic.

Pentru o nitrare cu un randament de 100% faţă de benzen, să se calculeze concentraţia finală a amestecului rezidual şi raportul final între acidul sulfuric şi H_2O.

Soluție :

Conform ecuației reacției chimice, se calculează cantitatea de HNO_3 necesară nitrării celor 10 kg de benzen :



$$\underset{78}{C_6H_6} + \underset{63}{HONO_2} \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5-NO_2 + H_2O$$

$$Z = \frac{63 \cdot 10}{78} = 8{,}76 \text{ kg } HNO_3$$

Se calculează excesul de acid azotic:

$$\frac{8{,}76 \cdot 2}{100} = 0{,}1752 \text{ kg } HNO_3.$$

Total HNO_3 : 8,76 + 0,1725 = 8,9352 kg HNO_3

Cantitatea de amestec nitrant necesară este :

100 kg amestec nitrant .... 40 kg HNO_3

x...................................... 8,9352 kg HNO_3

x = 22,338 kg amestec nitrant

Se calculează cantitatea de apă din amestecul nitrant :

$$\frac{22{,}338 \cdot 10}{100} = 2{,}2338 \text{ kg } H_2O.$$

Se calculează cantitatea de acid sulfuric din amestecul nitrant :

$$\frac{22{,}338 \cdot 50}{100} = 11{,}16 \text{ kg } H_2SO_4.$$

Cantitatea de acid azotic rămasă nereacționată (excesul) este 0,1752 kg.

Cantitatea de apă rezultată din reacție este :

$$\frac{8{,}76 \cdot 18}{63} = 2{,}50 \text{ kg } H_2O$$

Total amestec rezidual:

11,16 kg H_2SO_4

0,1752 kg HNO_3

2,2338 kg H_2O din amestecul nitrant

2,50 kg H_2O rezultată din reacție

16,069 kg

Se calculează concentrația procentuală a amestecului rezidual:

$$\frac{11,16}{16,069}100 = 69,45\%\ H_2SO_4$$

$$\frac{0,1752}{16,069}100 = 1,09\%\ HNO_3$$

și $100 - 70,55 = 29,45\%\ H_2O$.

Raportul între H_2SO_4 și H_2O din soluția epuizată de acizi este:

$$\frac{H_2SO_4}{H_2O} = \frac{11,16}{4,73} = 2,359.$$

7. În urma unui proces de nitrare a rezultat un acid rezidual cu compoziția 80% H_2SO_4 5% HNO_3.

Să se calculeze ce cantități de acid sulfuric 100% și acid azotic 90% trebuie adăugate la 10 kg acid rezidual cu compoziția de mai sus, pentru a se obține un amestec nitrant cu compoziția: 50%, H_2SO_4, 40% HNO_3 și 10% H_2O.

Soluție:

Se notează cu x cantitatea de acid sulfuric 100% și cu y cantitatea de acid azotic 90% adăugate pentru obținerea amestecului cerut.

Se poate scrie:

8 kg H_2SO_4 + x kg H_2SO_4 reprezintă 50% din amestec nitrant
0,5 kg NHO_3 + 0,9 y HNO_3 reprezintă 40% din amestecul nitrant
1,5 kg H_2O + 0,1 y kg H_2O reprezintă 10% din amestecul nitrant.

Deci 10 kg acid rezidual + x kg H_2SO_4 + y kg HNO_3 reprezintă 100% din amestecul nitrant:

$$\frac{10 + x + y}{8 + x} = \frac{100}{50}$$

$$\frac{10 + x + y}{0,5 + 0,9\ y} = \frac{100}{40},\ \text{de unde}$$

$x = 5$ kg H_2SO_4 100% și $y = 11$ kg HNO_3 90%.

Cantitatea de apă adăugată este de fapt cantitatea de apă aflată în HNO_3 90% adică:

$$\frac{11 \cdot 10}{100} = 1,1\ \text{kg}\ H_2O.$$

Compoziția amestecului nitrant este:

8 kg H_2SO_4	inițial
5 kg H_2SO_4	adăugat
0,5 kg HNO_3	inițial
9,9 kg HNO_3	adăugat
1,5 kg H_2O	inițială
1,1 kg H_2O	adăugată
Total 26 kg	amestec nitrant

Se verifică compoziția amestecului nitrant obținut:

26 kg .... 13 kg H_2SO_4
100 kg x

$x = 50\%\ H_2SO_4$

26 kg amestec........... 10,4 kg HNO_3
100.... $x = 40$ kg NHO_3

26 kg amestec........... 2,6 kg H_2O
100...................... $z = 10\%$.

8. Pentru nitrarea C_6H_6 se folosește un amestec sulfonitric care se prepară din 80% HNO_3 și 100% H_2SO_4. Știind că raportul molar este 1 și că raportul dintre H_2SO_4 și H_2O este 6 la începutul reacției și 3 la sfîrșitul reacției să se calculeze:

a) Compoziția procentuală a amestecului sulfonitric inițial.

b) Masa amestecului sulfonitric necesară nitrării unei tone de benzen.

c) Masele de H_2SO_4 și HNO_3 necesar preparării amestecului sulfonitric.

Soluție:

Notînd cu x masa de H_2SO_4 la începutul reacției și cu y masa de apă tot la începutul reacției și considerînd că se nitrează un mol de benzen se poate scrie:

$$\frac{x}{y} = 6; \quad \frac{x}{y + 18} = 3 \text{ rezultă că}$$

$x = 108$ g; $y = 18$ g pentru 1 mol de benzen. Deci masa de HNO_3 va fi 63 g. Amestecul sulfonitric inițial are compoziția:

$H_2SO_4 = 57{,}2\%$ $\qquad$ $H_2O = 9{,}5\%$ $\qquad$ $HNO_3 = 33{,}3\%$

pentru un mol de benzen (78) g sînt necesare 189 kg amestec sulfonitric (108 + 63 + 18)
Pentru o tonă de benzen va fi necesară o masă de 2423 kg.

c) $mH_2SO_4 = 1\,386$ kg $\qquad$ $mHNO_3$ 80% = 1 008 kg.

3.4. AMINE

Definiție. Sînt substanțe organice care se obțin din amoniac prin înlocuirea parțială sau totală a atomilor de hidrogen cu radicali organici.

Clasificare. a) După numărul atomilor de hidrogen înlocuiți se împart în:

— amine primare $\qquad R—NH_2$

— amine secundare $\qquad R—NH—R$

— amine terțiare $\qquad R—N(R)—R$

b) După natura radicalului de hidrocarbură pot fi:

— amine alifatice $\qquad CH_3—NH_2$ (Metilamină) $\qquad (CH_3)_2NH$ (Dimetilamină)

— amine aromatice $\qquad C_6H_5—NH_2$ (Anilină)

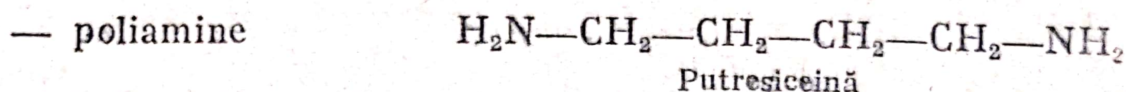
c) După numărul grupelor amino se deosebesc:

— monoamine

$CH_3—CH_2—NH_2$

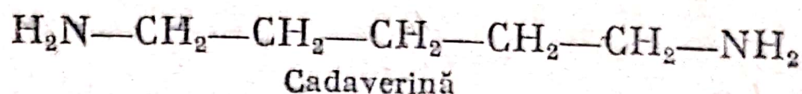
Etilamină

— poliamine



$H_2N—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—NH_2$

Putresiceină



$H_2N—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—NH_2$

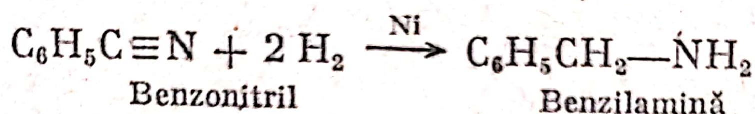
Cadaverină

Metode de obținere

1. Reacții de reducere

a) Nitroderivați în mediu acid, bazic și neutru (vezi nitroderivați).

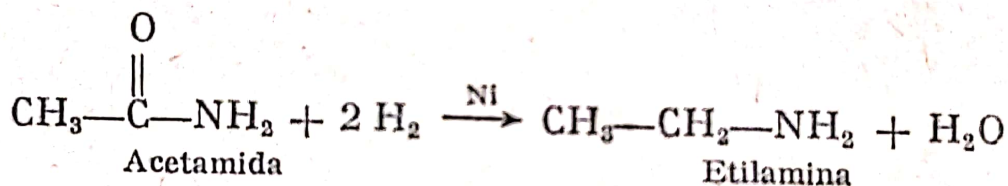
b) Nitrili



$$C_6H_5C{\equiv}N + 2\,H_2 \xrightarrow{Ni} C_6H_5CH_2—NH_2$$

Benzonitril — Benzilamină

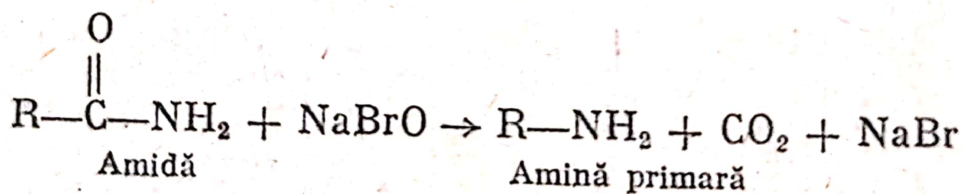
c) Amide



$$CH_3—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—NH_2 + 2\,H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3—CH_2—NH_2 + H_2O$$

Acetamida — Etilamina

2. Degradarea Hofmann a amidelor

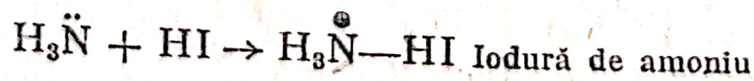


$$R—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—NH_2 + NaBrO \rightarrow R—NH_2 + CO_2 + NaBr$$

Amidă — Amină primară

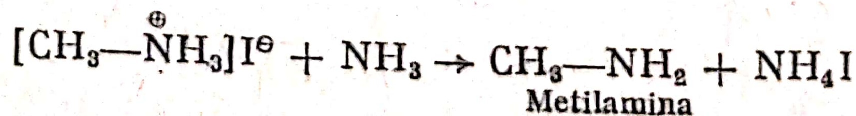
3. Metoda alchilării după Hofmann

Reacția se datorește celor doi electroni neparticipanți de la atomul de azot al amoniacului și este comparabilă cu formarea unei sări de amoniu din amoniac și un acid:



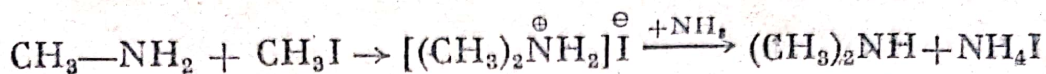
$$H_3\ddot{N} + HI \rightarrow H_3\overset{\oplus}{N}—HI$$ Iodură de amoniu

$$NH_3 + CH_3I \rightarrow [CH_3—\overset{\oplus}{N}H_3]I^{\ominus}$$ Iodură de metil amoniu

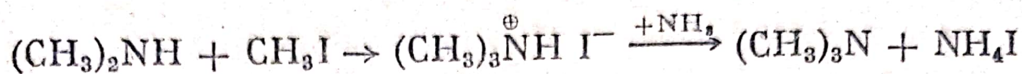


$$[CH_3—\overset{\oplus}{N}H_3]I^{\ominus} + NH_3 \rightarrow CH_3—NH_2 + NH_4I$$

Metilamina



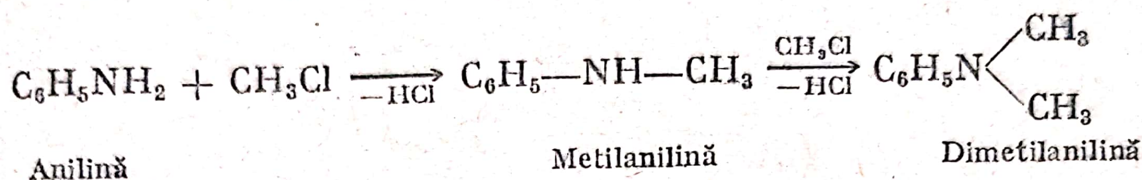
$$CH_3-NH_2 + CH_3I \rightarrow [(CH_3)_2\overset{\oplus}{N}H_2]\overset{\ominus}{I} \xrightarrow{+NH_3} (CH_3)_2NH + NH_4I$$



$$(CH_3)_2NH + CH_3I \rightarrow (CH_3)_3\overset{\oplus}{N}H\ I^- \xrightarrow{+NH_3} (CH_3)_3N + NH_4I$$

$$(CH_3)_3N + CH_3I \rightarrow [(CH_3)_4\overset{\oplus}{N}]I^{\ominus}$$ Iodură de tetrametil amoniu

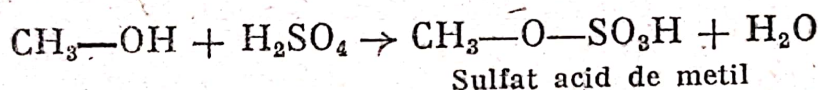
Pe această cale se pot prepara şi amine cu radicali diferiţi, de exemplu:



$$C_6H_5NH_2 + CH_3Cl \xrightarrow[-HCl]{} C_6H_5-NH-CH_3 \xrightarrow[-HCl]{CH_3Cl} C_6H_5N(CH_3)_2$$

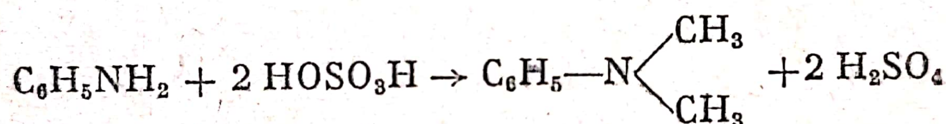
Anilină — Metilanilină — Dimetilanilină

În industrie dimetilanilina se obţine prin încălzirea anilinei în autoclave de fontă cu CH_3OH şi o cantitate mică de H_2SO_4 concentrat, obţinîndu-se sulfatul acid de metil, agentul de metilare propriu-zis:



$$CH_3-OH + H_2SO_4 \rightarrow CH_3-O-SO_3H + H_2O$$

Sulfat acid de metil



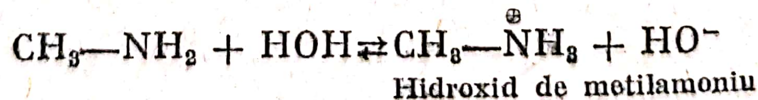
$$C_6H_5NH_2 + 2\ HOSO_3H \rightarrow C_6H_5-N(CH_3)_2 + 2\ H_2SO_4$$

Proprietăţi fizice. Aminele inferioare alifatice sînt gaze cu miros asemănător amoniacului solubil în apă. Cele mijlocii sînt lichide cu miros neplăcut de peşte.

Exemplu: CH_3-NH_2, $(CH_3)_2NH$ gaze
$(CH_3)_3N$, $C_2H_5NH_2$ lichide

Anilina este un lichid incolor în stare pură, la aer se colorează în galben sau brun. Aminele superioare sînt solide cristalizate şi incolore.

Proprietăţi chimice: 1. Bazicitatea aminelor. Ca şi amoniacul aminele sînt baze datorită faptului că posedă la azot o pereche de electroni neparticipantă la legătură. În apă are loc o reacţie în care se formează ioni hidroxil



$$CH_3-NH_2 + HOH \rightleftarrows CH_3-\overset{\oplus}{N}H_3 + HO^-$$

Hidroxid de metilamoniu

Hidroxizii care rezultă din reacţia aminelor cu apa nu sînt stabili şi nu se pot izola din soluţie asemănător hidroxidului de amoniu $N_4H^+HO^-$

Reacția aminelor cu apa nu este o reacție totală ci reversibilă, echilibrul fiind mult deplasat spre stînga. Deci soluția va conține multă amină liberă. dizolvată și numai o mică parte sub formă de ioni de alchilamoniu.

Echilibrul ar putea fi deplasat la dreapta la temperatură constantă dacă diluăm soluția.

Dar orice reacție de echilibru dinamic respectă legea acțiunii maselor care se enunță : produsul concentrațiilor produșilor de reacție raportat la produsul concentrației reactanților este constant :

$$k = \frac{[CH_3-\overset{\oplus}{N}H_3][HO^-]}{[CH_3-NH_2][H_2O]}.$$

Cum această lege este valabilă numai pentru soluții diluate concentrație apei este practic constantă. De aceea poate fi inclusă în constanta K.

$$K_b = KH_2O = \frac{[CH_3-\overset{\oplus}{N}H_3][H\overset{\ominus}{O}]}{[CH_3-NH_2]}$$

În cazul general avem :

$$K_b = \frac{[R-\overset{\oplus}{N}H_3][HO^{\ominus}]}{[R-NH_2]}$$

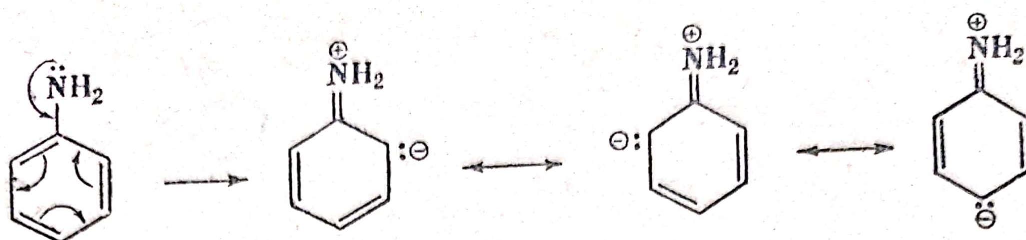
Constanta K_b este o măsură a tăriei bazice a aminelor și se numește constantă de bazicitate. Cu cît o amină este o bază mai tare, cu atît K_b are o valoare numerică mai mare. Constanta de bazicitate este independentă de concentrație dar este dependentă de temperatură. Pentru a putea compara tăria diferitelor baze este necesar ca măsurătorile K_b să se efectueze la aceeași temperatură, (prin convenție s-a ales temperatura de 25°C pentru asemenea determinări) :

$$K_{b\,CH_3-NH_2}=4\cdot10^{-4};\ K_b\ (CH_3)_2NH=5\cdot10^{-5};\ K_{b\,NH_3}=1{,}8\cdot10^{-5};$$

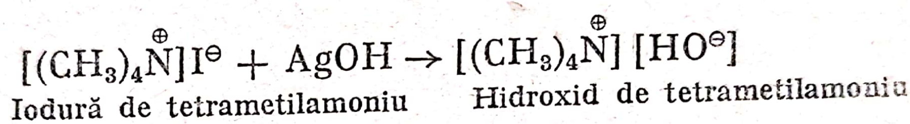
$$K_{b\,C_6H_5-NH_2}=4\cdot10^{-10};\ K_{b\,(C_6H_5)_2NH}=10^{-13}.$$

Comparîndu-se diferitele valori ale K_b s-a constatat că unele sînt baze mai tari iar altele sînt baze mai slabe decît amoniacul. Aminele alifatice au caracter bazic mai puternic decît amoniacul, pentru că radicalii alchili respingători de electroni măresc densitatea de electroni la azot.

Bazicitatea aminelor alifatice crește de la primare la secundare și scade la terțiare datorită unui efect steric (o îngrămădire a radicalilor în jurul centrului de reacție). Aminele aromatice au caracter bazic mai slab decît amoniacul deoarece nucleul aromatic, atrăgător de electroni, va micșora densitatea electronică la azot.



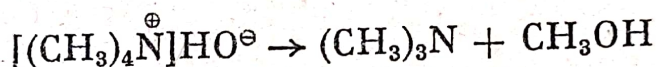
Bazele cuaternare de amoniu, sînt substanțe cristaline incolore foarte ușor solubile în apă. Ele sînt complet ionizate ca și hidroxizii alcalini, deoarece sînt baze tari. Un hidroxid de amoniu $R_4N—OH$ nedisociat nu există pentru că azotul nu poate avea mai mult decît 8 electroni pe ultimul strat. Se obțin prin reacția sărurilor cuaternare de amoniu cu o bază.



$$[(CH_3)_4\overset{\oplus}{N}]I^{\ominus} + AgOH \rightarrow [(CH_3)_4\overset{\oplus}{N}][HO^{\ominus}]$$

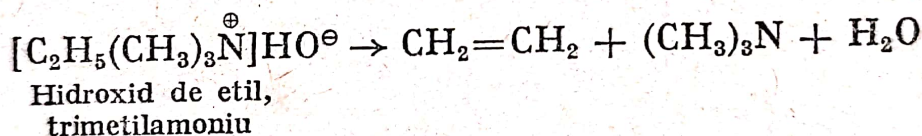
Iodură de tetrametilamoniu — Hidroxid de tetrametilamoniu

Încălzite peste 100°C bazele cuaternare de amoniu se descompun:



$$[(CH_3)_4\overset{\oplus}{N}]HO^{\ominus} \rightarrow (CH_3)_3N + CH_3OH$$

Bazele cuaternare mixte formează prin încălzire alchene. Reacția se numește degradare Hofmann:



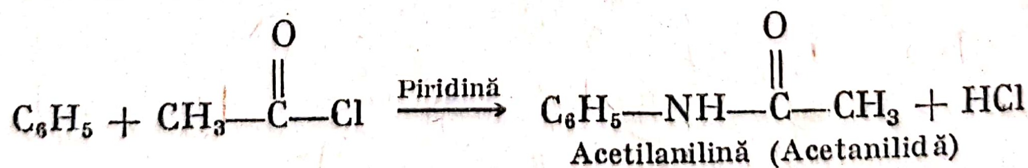
$$[C_2H_5(CH_3)_3\overset{\oplus}{N}]HO^{\ominus} \rightarrow CH_2{=}CH_2 + (CH_3)_3N + H_2O$$

Hidroxid de etil, trimetilamoniu

2. **Reacția de acilare.** Este o reacție de substituție a hidrogenului de la azot cu grupa R—CO— (acil în care R este un radical alifatic sau aromatic.

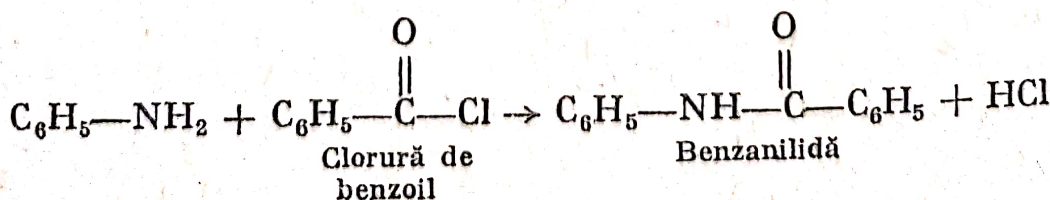
Aminele primare și secundare reacționează cu cloruri sau anhidride acide. Aminele terțiare, care nu au hidrogen legat de azot nu pot fi acilate.

Acilarea cu cloruri acide se face în prezență de baze pentru a neutraliza acidul clorhidric.



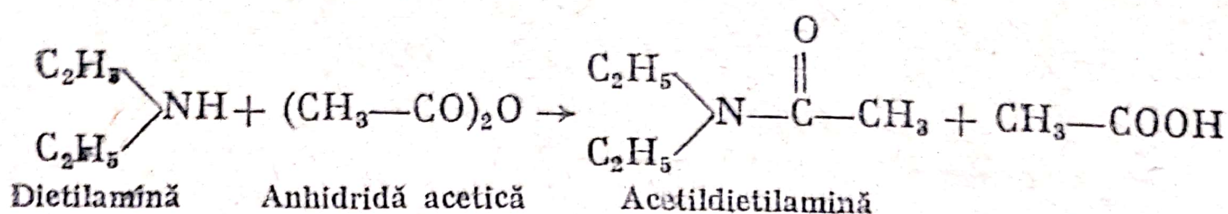
$$C_6H_5 + CH_3—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—Cl \xrightarrow{\text{Piridină}} C_6H_5—NH—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—CH_3 + HCl$$

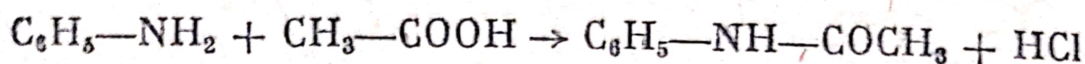
Acetilanilină (Acetanilidă)



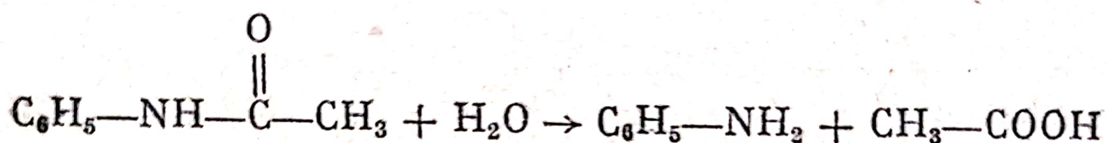
$$C_6H_5—NH_2 + C_6H_5—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—Cl \rightarrow C_6H_5—NH—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—C_6H_5 + HCl$$

Clorură de benzoil — Benzanilidă

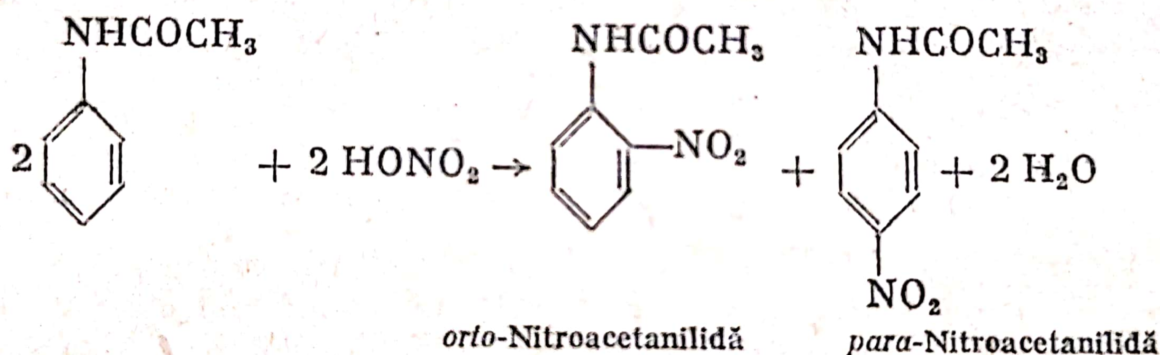




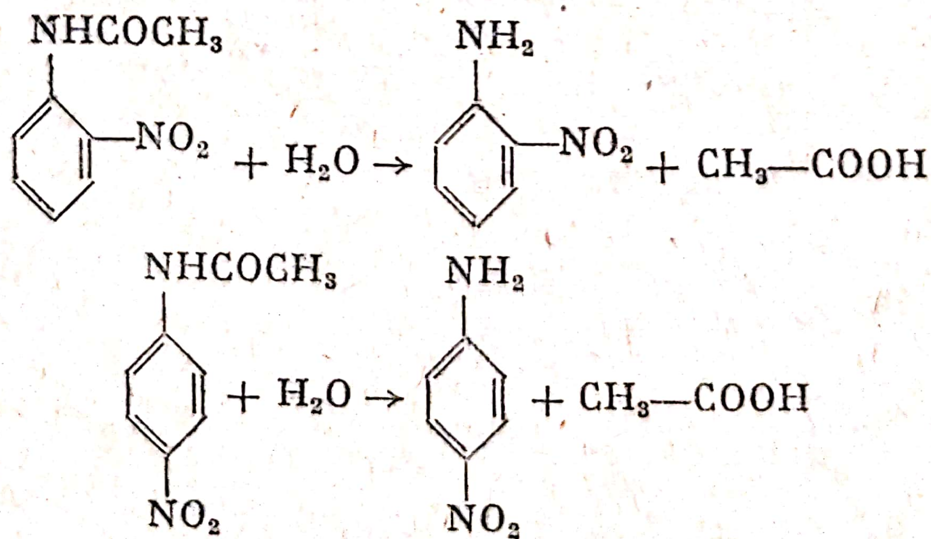
Prin acilare aminele își pierd bazicitatea devin neutre deoarece grupa acil este puternic atrăgătoare de electroni. Aminele acilate sînt de fapt amide substituite la azot. Aminele acilate hidrolizează prin încălzire cu soluții diluate bazice sau acide regenerînd amina:



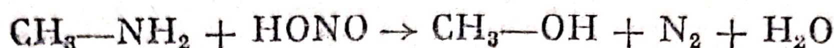
Acilarea servește pentru protejarea grupei amino în unele reacții în care aceasta poate fi atacată de reactantul utilizat. Așa de exemplu anilina nu poate fi nitrată direct, fiindcă acidul azotic o oxidează:



Prin hidroliza acestor compuși se obțin ortonitroanilina și paranitroanilina.

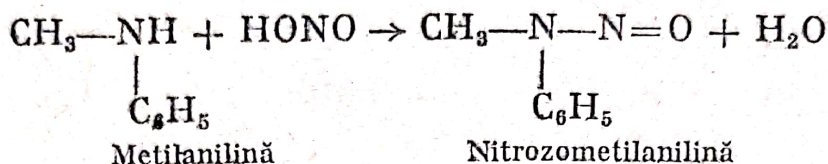


3. Reacția aminelor cu acidul azotos. Aminele primare alifatice tratate cu acid azotos în soluție slab acidă formează alcooli :



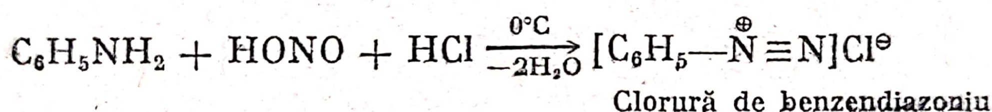
$$CH_3{-}NH_2 + HONO \rightarrow CH_3{-}OH + N_2 + H_2O$$

Aminele secundare alifatice și aromatice formează nitrozoamine.



$$\underset{\text{Metilanilină}}{CH_3{-}\underset{|}{\underset{C_6H_5}{NH}}} + HONO \rightarrow \underset{\text{Nitrozometilanilină}}{CH_3{-}\underset{|}{\underset{C_6H_5}{N}}{-}N{=}O} + H_2O$$

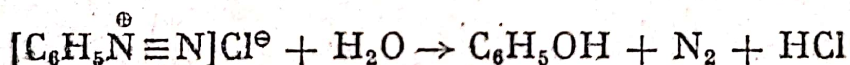
Aminele primare aromatice formează săruri de diazoniu :



$$C_6H_5NH_2 + HONO + HCl \xrightarrow[-2H_2O]{0°C} \underset{\text{Clorură de benzendiazoniu}}{[C_6H_5{-}\overset{\oplus}{N}{\equiv}N]Cl^{\ominus}}$$

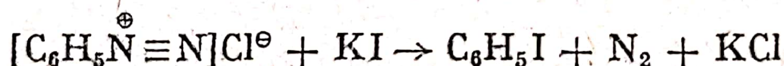
Sărurile de diazoniu se obțin în soluții apoase și sub această formă se utilizează, în stare solidă explodează.

Prin încălzirea acestor soluții peste 50°C, sărurile de diazoniu hidrolizează obținîndu-se fenoli :



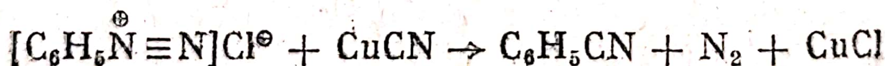
$$[C_6H_5\overset{\oplus}{N}{\equiv}N]Cl^{\ominus} + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + N_2 + HCl$$

— tratate cu KI formează iodbenzen :



$$[C_6H_5\overset{\oplus}{N}{\equiv}N]Cl^{\ominus} + KI \rightarrow C_6H_5I + N_2 + KCl$$

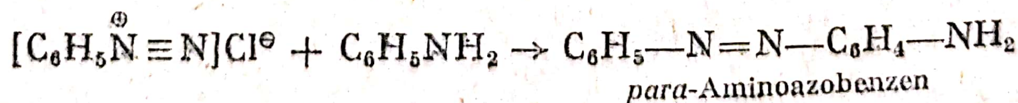
— cu CuCN formează nitrili aromatici :



$$[C_6H_5\overset{\oplus}{N}{\equiv}N]Cl^{\ominus} + CuCN \rightarrow C_6H_5CN + N_2 + CuCl$$

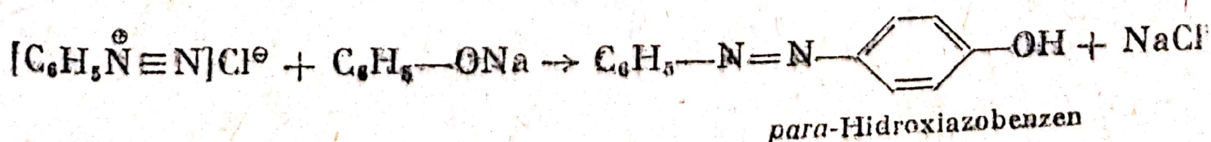
În aceste reacții grupa diazo este distrusă.

Reacția de cuplare, unde grupa diazo se conservă este folosită la obținerea coloranților azoici, cuplarea se poate face cu amine, fenoxizi etc :



$$[C_6H_5\overset{\oplus}{N}{\equiv}N]Cl^{\ominus} + C_6H_5NH_2 \rightarrow C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4{-}NH_2$$

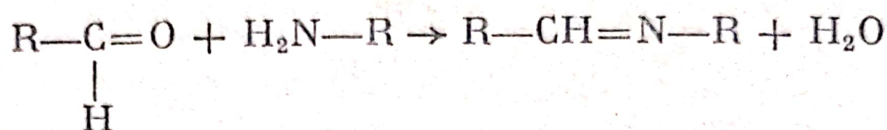
para-Aminoazobenzen



$$[C_6H_5\overset{\oplus}{N}{\equiv}N]Cl^{\ominus} + C_6H_5{-}ONa \rightarrow C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4{-}OH + NaCl$$

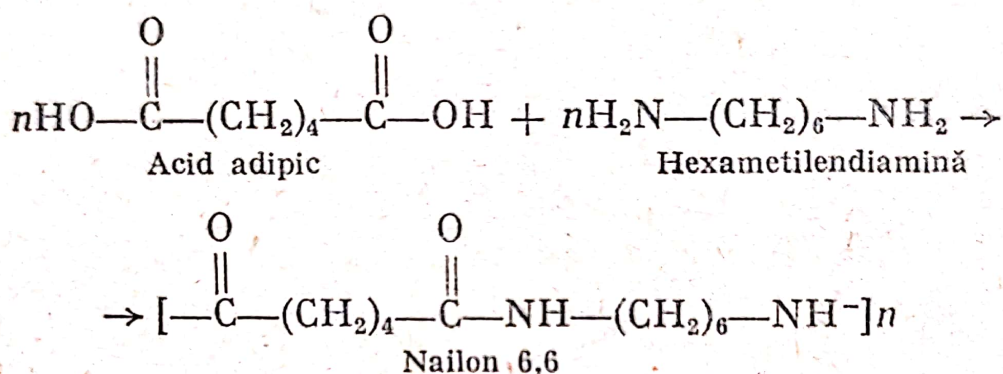
para-Hidroxiazobenzen

4. **Reacţii de condensare.** Aminele primare condensate cu aldehide sau cetone formează baze Schiff.



$$R{-}\underset{\substack{|\\H}}{C}{=}O + H_2N{-}R \rightarrow R{-}CH{=}N{-}R + H_2O$$

Diaminele se condensează cu acizi dicarboxilici, reacţie folosită la obţinerea nylonului:



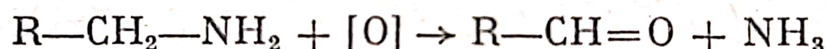
$$n\,HO{-}\overset{\substack{O\\\|}}{C}{-}(CH_2)_4{-}\overset{\substack{O\\\|}}{C}{-}OH + n\,H_2N{-}(CH_2)_6{-}NH_2 \rightarrow$$

Acid adipic — Hexametilendiamină

$$\rightarrow [{-}\overset{\substack{O\\\|}}{C}{-}(CH_2)_4{-}\overset{\substack{O\\\|}}{C}{-}NH{-}(CH_2)_6{-}NH^{-}]_n$$

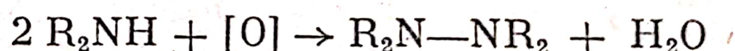
Nailon 6,6

5. **Reacţii de oxidare.** Aminele primare alifatice formează aldehide:



$$R{-}CH_2{-}NH_2 + [O] \rightarrow R{-}CH{=}O + NH_3$$

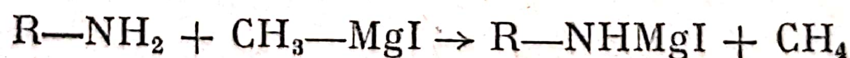
Aminele secundare formează derivaţi tetrasubstituiţi ai hidrazinei $NH_2{-}NH_2$



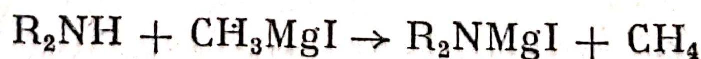
$$2\,R_2NH + [O] \rightarrow R_2N{-}NR_2 + H_2O$$

Aminele terţiare alifatice şi aromatice se oxidează cu apă oxigenată şi formează aminoxizi $(CH_3)_3N \xrightarrow{H_2O_2} (CH_3)_3N \rightarrow O$ sau $(CH_3)_3\overset{\oplus}{N}{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{:}^{\ominus}$.

Aminele primare şi secundare conţin atomi de hidrogen activi care pot fi puşi în evidenţă prin reacţia Zerevitinov:

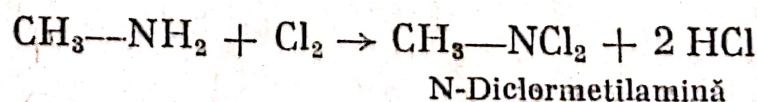


$$R{-}NH_2 + CH_3{-}MgI \rightarrow R{-}NHMgI + CH_4$$



$$R_2NH + CH_3MgI \rightarrow R_2NMgI + CH_4$$

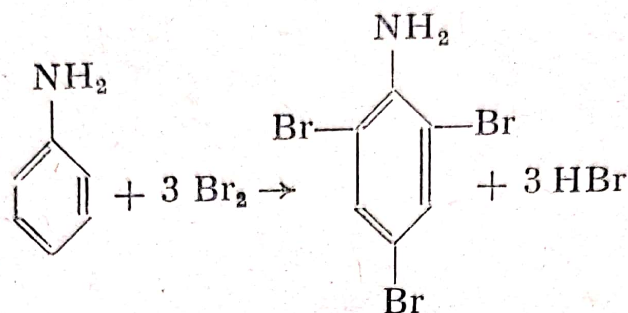
6. **Reacţii de substituţie.** Aminele primare şi secundare alifatice reacţionează cu clorul şi bromul şi formează amine substituite la azot:



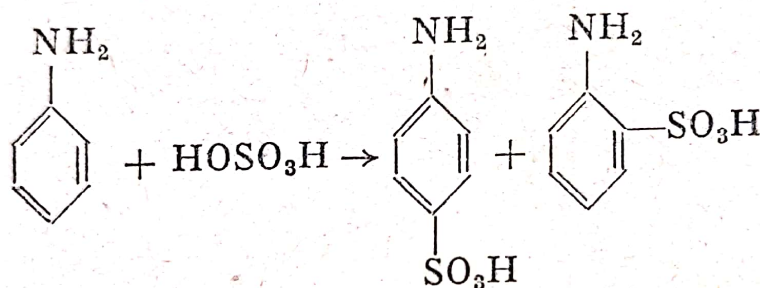
$$CH_3{-}NH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_3{-}NCl_2 + 2\,HCl$$

N-Diclormetilamină

Cele aromatice se pot substitui la nucleu



2,4,6-Tribromanilină



Acid *p*-anilinsulfonic (Acid sulfanilic) Acid *o*-anilinsulfonic

Reacția specifică pentru recunoașterea aminelor primare este transformarea lor în izonitrili prin încălzire cu cloroform și hidroxid de sodiu concentrat:

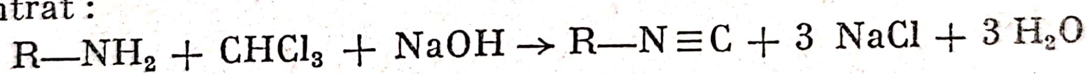
$$R—NH_2 + CHCl_3 + NaOH \rightarrow R—N \equiv C + 3\ NaCl + 3\ H_2O$$

Izonitrilii au miros respingător.

Întrebuințări. Se folosesc la fabricarea medicamentelor, coloranților ca acceleratori de vulcanizare.

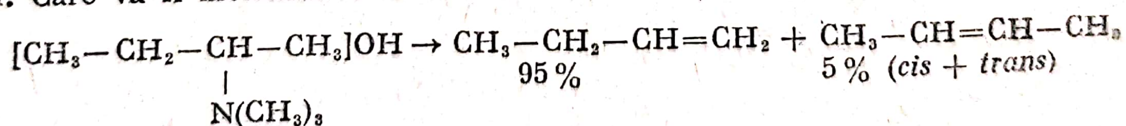
Probleme:

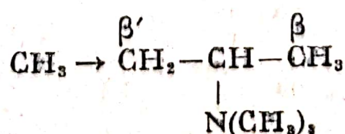
1. Care va fi mecanismul transformării ce urmează:



Soluție:

În eliminările de ioni oniu joacă un rol hotărîtor efectul inductiv atrăgător de electroni exercitat de sarcina ionică asupra legăturilor CH vecine. Datorită acestui efect atomul de carbon din β este pozitivat mai tare decît carbonul din β′ care este negativat de efectul inductiv respingător de electroni al grupei CH_3 vecine. Primul, fiind mai acid, cedează, de preferință un proton bazei:





2. Cum se poate pune în evidență prezența hidrogenului activ în amine?

Soluție:

Reacția Zerevitinov cu compuși organomagnezieni prin măsurarea volumului de metan rezultat

$$CH_3-NH_2 + CH_3MgI \rightarrow CH_4 + CH_3 - NHMgI$$

3. Să se propună o metodă analitică pentru dozarea grupei NH_2.

Soluție:

Reacția cu acidul azotos măsurînd volumul de azot:

$$CH_3-NH_2 + HONO \rightarrow CH_3 - OH + N_2 + H_2O$$

4. Să se separe dintr-un amestec dimetilamina de trimetilamina.

Soluție:

Prin reacția cu RCOCl sau $(RCO)_2O$ numai amina secundară reacționează:

$$(CH_2)_2NH + CH_3COCl \rightarrow (CH_3)_2N-COCH_3 + HCl$$

iar amina terțiară formează sare cuaternară de amoniu

$$(CH_3)_3N + HCl \rightarrow [(CH_3)_2\overset{\oplus}{N}H]\overset{\ominus}{Cl}$$

Din sarea cuaternară de amoniu se obține amina terțiară prin reacția de schimb cu o bază:

$$[(CH_3)_3\overset{\oplus}{N}H]\overset{\ominus}{Cl} + NaOH \rightarrow (CH_3)_3N + NaCl + H_2O$$

Din amina acilată prin hidroliză se reface amina secundară:

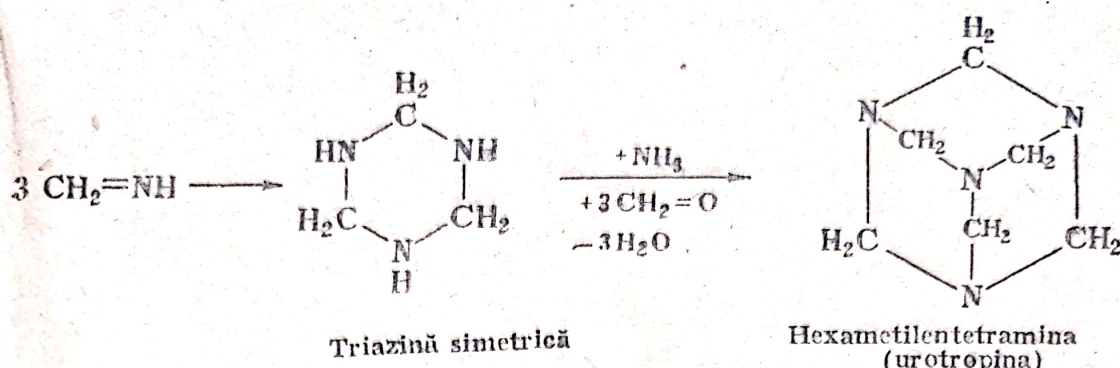
$$(CH_3)_2NCOCH_3 + H_2O \rightarrow (CH_3)_2NH + CH_3-COOH$$

5. Cum se trece de la	la
a) $C_6H_5-CH=O$	$C_6H_5-CH_2-NH_2$
b) $CH_2=O$	$(CH_2)_6N_4$
c) $CH_2=CH_2$	$CH_2-CH_2-NH_2$ $\vert$ $CH_2-CH_2-NH_2$
d) C_6H_6	NH_2 $-NH_2$

Soluție:

a) $$C_6H_5-CH=O + NH_2-OH \xrightarrow[-H_2O]{} \underset{\text{Benzaldehidoximă}}{C_6H_5-CH=N-OH} \xrightarrow[-H_2O]{+2H_2} \underset{\text{Benzilamină}}{C_6H_5-CH_2-NH_2}$$

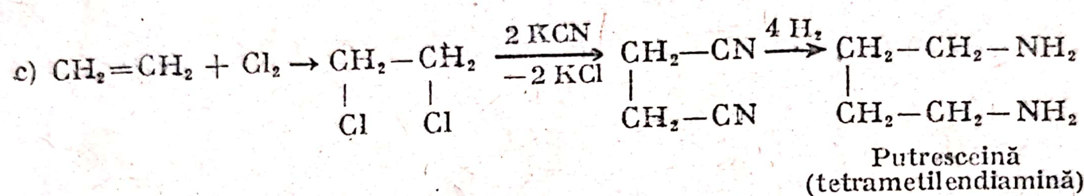
b) $$CH_2=O + NH_3 \xrightarrow[-H_2O]{} \underset{\text{Aldimină}}{CH_2=NH}$$



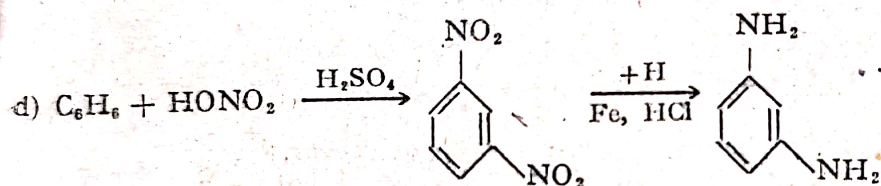
Triazină simetrică

Hexametilentetramina (urotropina)

sau : $6\ CH_2{=}O + 4\ NH_3 \rightarrow (CH_2)_6N_4 + 6\ H_2O$


c) $CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl{-}CH_2Cl \xrightarrow[-2\,KCl]{2\,KCN} NC{-}CH_2{-}CH_2{-}CN \xrightarrow{4\,H_2} H_2N{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_2$

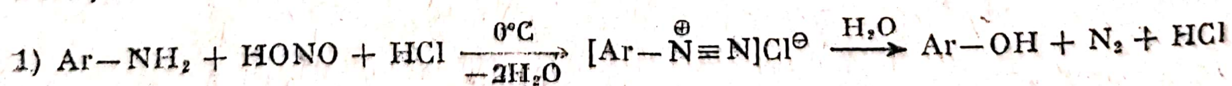
Putresceină (tetrametilendiamină)



6. O probă de 10,70 g dintr-o amină aromatică primară tratată la 0°C cu acid azotos în prezență de acid clorhidric, formează un compus *B*. La încălzirea soluției acestui compus, se degajă 2,24 l dintr-un gaz *G*, alături obținîndu-se o substanță *C*, solubilă în alcalii. Se cere :

1) Să se determine masa molară și formula moleculară a aminei aromatice.
2) Ce structuri sînt posibile pentru formula moleculară respectivă.
3) Compusul *C* oxidat în anumite condiții dă acid salicilic.

Soluție :


1) $Ar{-}NH_2 + HONO + HCl \xrightarrow[-2H_2O]{0°C} [Ar{-}\overset{\oplus}{N}{\equiv}N]Cl^{\ominus} \xrightarrow{H_2O} Ar{-}OH + N_2 + HCl$

$$M_{Ar-NH_2} = 107$$

$$M_{NH_2} = 16$$

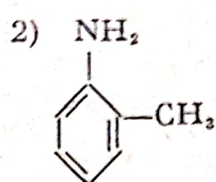
$$M_{Ar} = 107 - 16 = 91\ ;$$

Se consideră un atom de H substituit la nucleul aromatic cu NH_2 și avem :

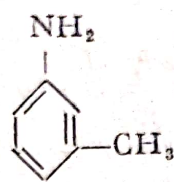
$$C_nH_{2n} - 6 = 91 + 1\ ;\ 14n = 98\ ;\ n = 7.$$

Formula moleculară este: C_7H_9N

2)

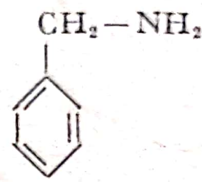


o-Toluidină

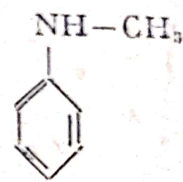


m-Toluidină

p-Toluidină



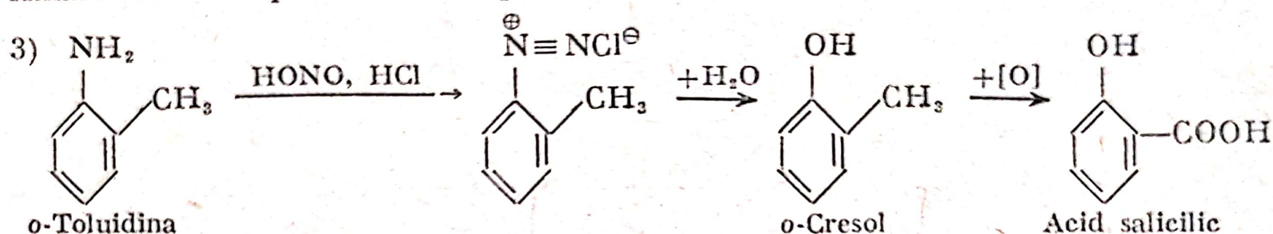
Benzilamină



Metilanilină

Amina care corespunde datelor problemei este *o*-toluidina.

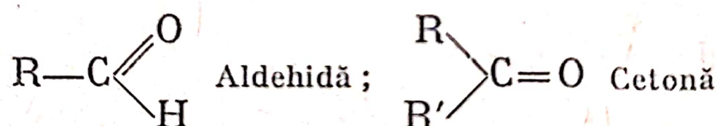
3)



o-Toluidina · o-Cresol · Acid salicilic

3.5. COMPUȘI CARBONILICI (ALDEHIDE ȘI CETONE)

Definiție. Sînt substanțe organice care conțin în moleculă grupa funcțională carbonil:

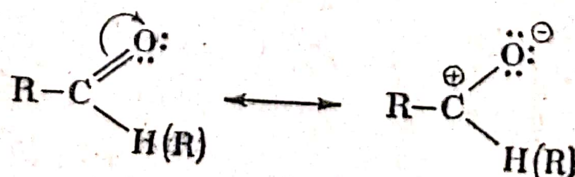


Grupa carbonil este o grupă polară care conține o legătură σ și o legătură π între carbon și oxigen.

Configurația atomului de carbon este trigonală sp^2 (:O: ‖ C) cu un unghi de 120°.

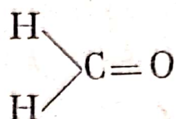
Este o grupă reactivă ce participă la multe reacții.

Atacul grupei se face criptoionic cu agenți electrofili la atomul de oxigen și nucleofili la atomul de carbon, deoarece scindarea legăturii π se face asimetric, rezultînd un amfion:

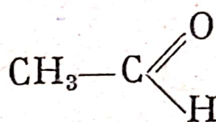


Compușii care conțin grupa carbonil legată de un radical organic și de un atom de hidrogen se numesc aldehide.

Excepție face aldehida formică care conține grupa carbonil legată de doi atomi de hidrogen:

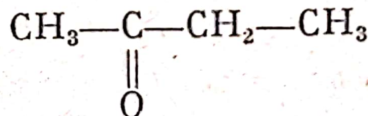


Numele aldehidelor derivă de la hidrocarbura cu același număr de atomi de carbon adăugîndu-se sufixul „al". Exemplu:

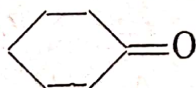


Etanal (acetaldehidă)

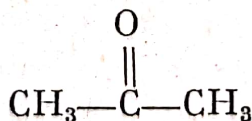
Cetonele conțin grupa carbonil legată de doi radicali organici identici sau diferiți. Numele lor se formează adăugînd la numele hidrocarburii respective sufixul „onă" sau se citesc cei doi radicali și se adaugă cuvîntul cetonă. Exemplu:



Butanonă sau etil, metilcetonă



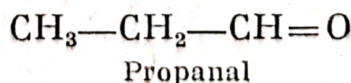
Ciclohexanonă



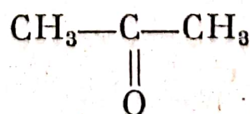
Propanonă (acetonă)

Aldehidele și cetonele sînt izomeri de funcțiune:

Exemplu: C_3H_6O



Propanal

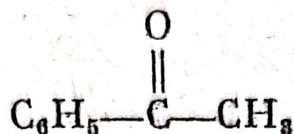


Propanonă

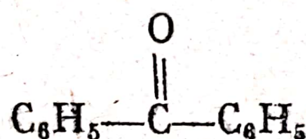
Clasificare :

— După natura lui R se împart în : aldehide și cetone saturate

Etanal

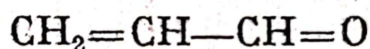


Acetofenonă

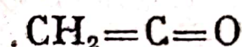


Benzofenonă

— aldehide și cetone nesaturate :



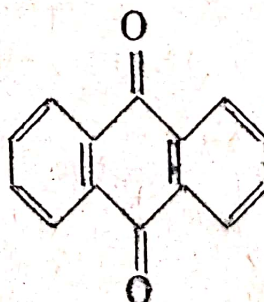
Acroleină



Cetenă

Cetonele ciclice nesaturate dicarbonilice se numesc chinone.

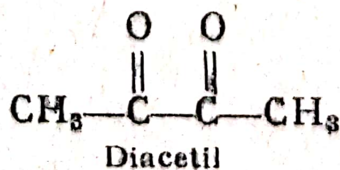
Parabenzochinonă



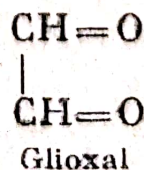
Antrachinonă

După numărul grupelor carbonil se împart în compuși monocarbonilici și policarbonilici.

Exemplu : $CH_3—CH=O$

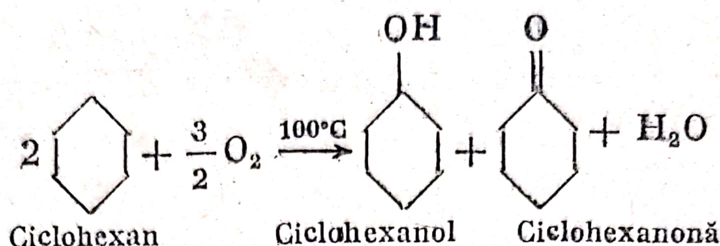


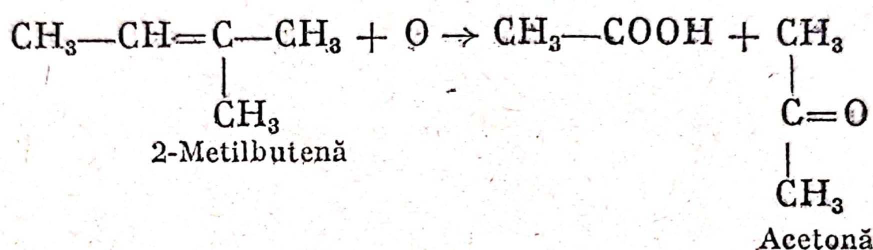
Diacetil

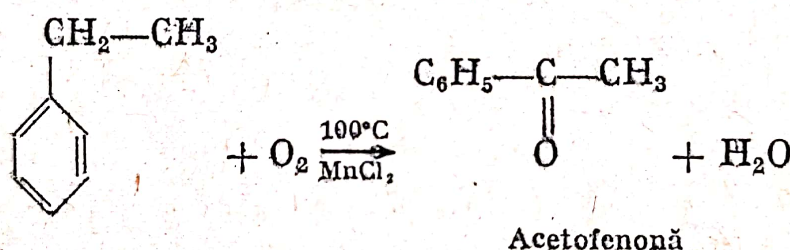


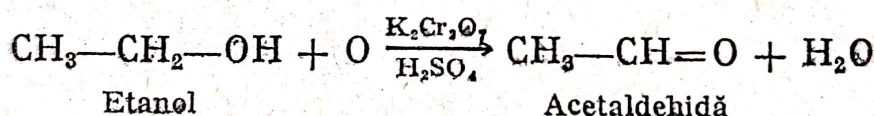
Glioxal

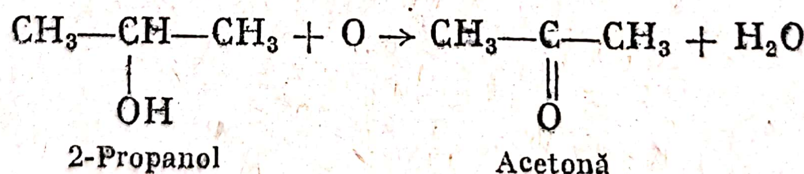
Compuşi monocarbonilici saturaţi. Metode de preparare. 1) Metode oxidative. Materiile prime folosite la oxidare pot fi: hidrocarburi şi alcooli:



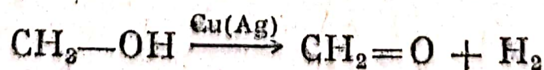


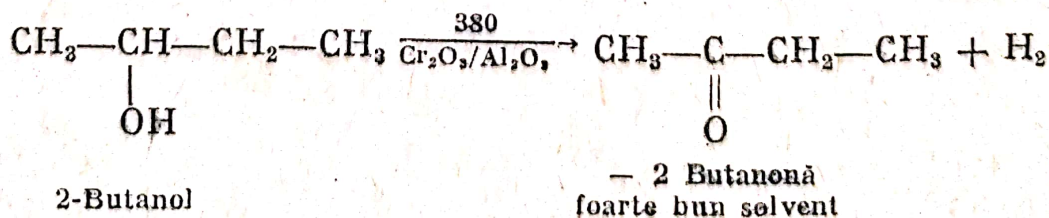




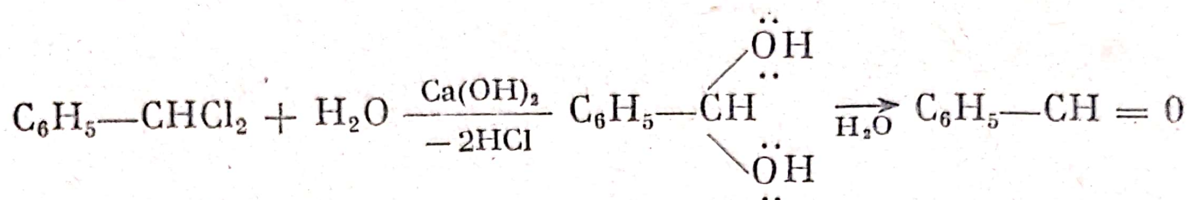


— Dehidrogenarea catalitică în stare de vapori, a alcoolilor, metodă folosită în industrie:





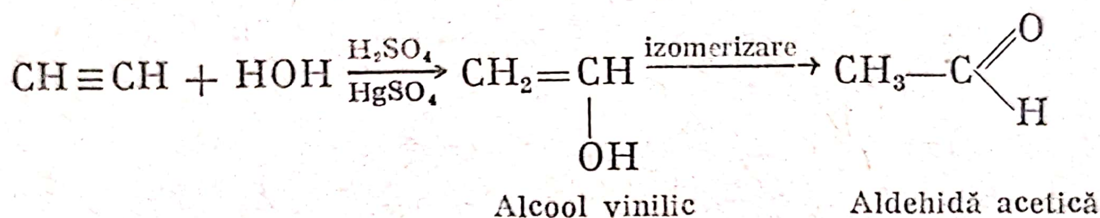
2) Reacţia de hidroliză a compuşilor dihalogenaţi la acelaşi atom de carbon:



$$C_6H_5—CHCl_2 + H_2O \xrightarrow[-2HCl]{Ca(OH)_2} C_6H_5—CH(\ddot{O}H)_2 \xrightarrow[H_2O]{} C_6H_5—CH=O$$

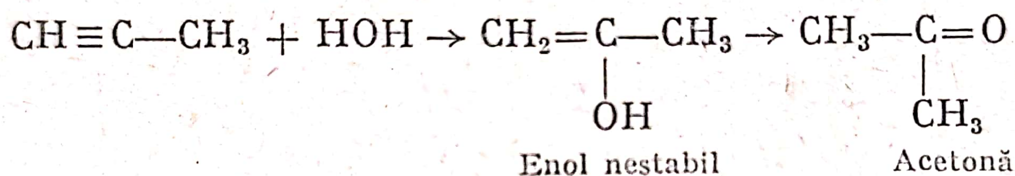
Clorură de benziliden

3) Adiţia apei la alchine (Kucerov). Metodă folosită în industrie:



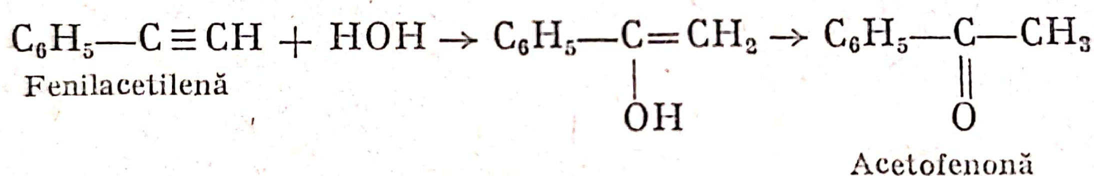
$$CH \equiv CH + HOH \xrightarrow[HgSO_4]{H_2SO_4} CH_2=CH—OH \xrightarrow{izomerizare} CH_3—CHO$$

Alcool vinilic — Aldehidă acetică



$$CH \equiv C—CH_3 + HOH \rightarrow CH_2=C(OH)—CH_3 \rightarrow CH_3—C(=O)—CH_3$$

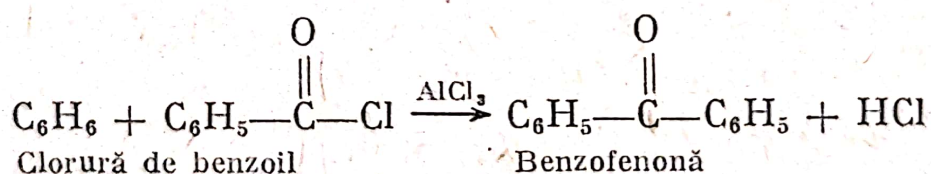
Enol nestabil — Acetonă



$$C_6H_5—C \equiv CH + HOH \rightarrow C_6H_5—C(OH)=CH_2 \rightarrow C_6H_5—C(=O)—CH_3$$

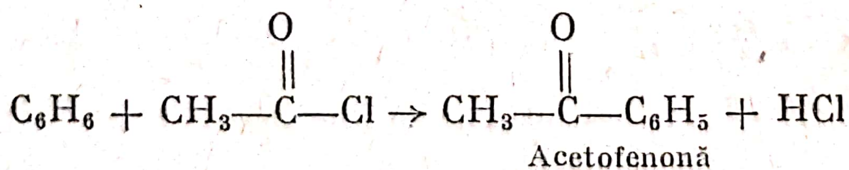
Fenilacetilenă — Acetofenonă

4) Cetone aromatice prin reacţia Friedel-Crafts



$$C_6H_6 + C_6H_5—C(=O)—Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5—C(=O)—C_6H_5 + HCl$$

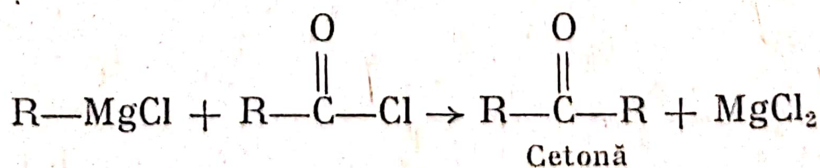
Clorură de benzoil — Benzofenonă



$$C_6H_6 + CH_3—C(=O)—Cl \rightarrow CH_3—C(=O)—C_6H_5 + HCl$$

Acetofenonă

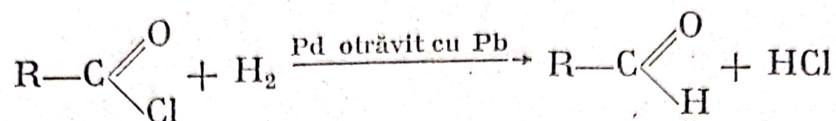
5) Din cloruri acide cu compuşi organo-magnezieni



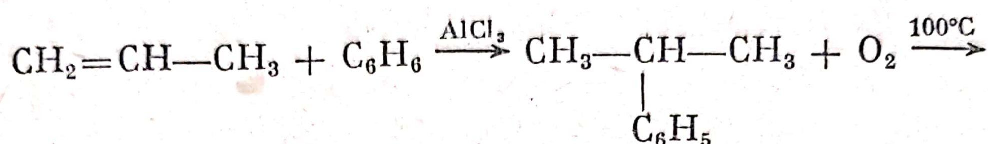
$$R—MgCl + R—C(=O)—Cl \rightarrow R—C(=O)—R + MgCl_2$$

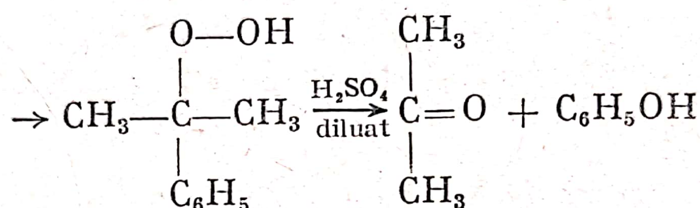
Cetonă

6) Prin reducerea clorurilor acide se obțin aldehide

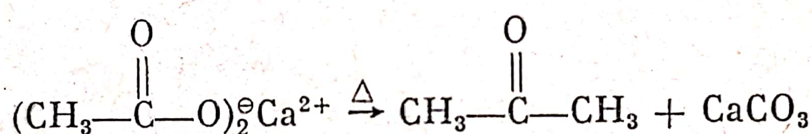


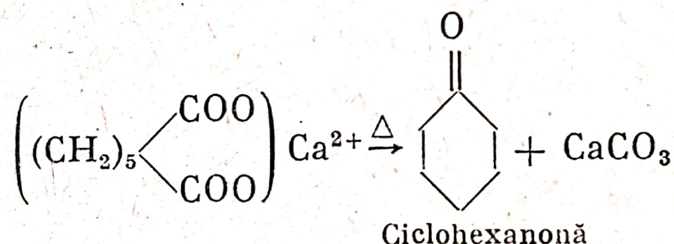
7) Din izopropil benzen sau cumen se obține acetona ca produs secundar la fabricarea fenolului



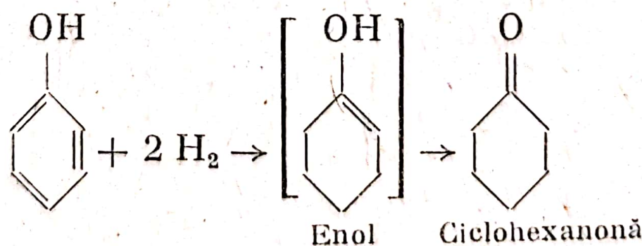


8) Distilarea uscată a sărurilor de calciu a acizilor carboxilici.





9) Reducerea fenolului se folosește (Săvinești) pentru obținerea ciclohexanonei.



Proprietăți fizice. Dintre aldehide, formaldehida este gaz. Deoarece se polimerizează ușor, se conservă și se utilizează sub forma unei soluții 40% numită formol.

$CH_2{=}O$ are un miros puternic, înțepător și sufocant.

Aldehida acetică este un lichid foarte volatil cu miros de mere verzi. Omologii superiori ai seriei sînt tot lichide cu puncte de fierbere mai ridicate.

Acetona este şi ea lichidă dar volatilă, cu miros specific.

Aldehidele şi cetonele inferioare sînt miscibile cu apa.

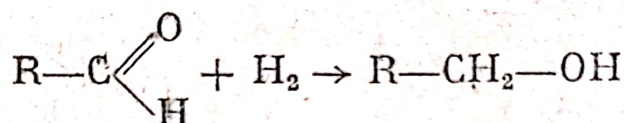
Benzaldehida este greu solubilă în apă şi prezintă un miros de migdale amare.

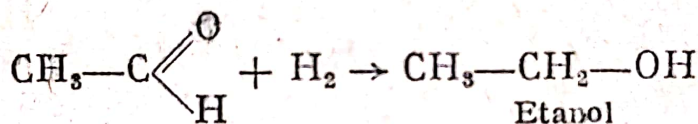
Proprietăţi chimice. Compuşii carbonilici dau două tipuri de reacţii: reacţii comune aldehidelor şi cetonelor şi reacţii specifice aldehidelor.

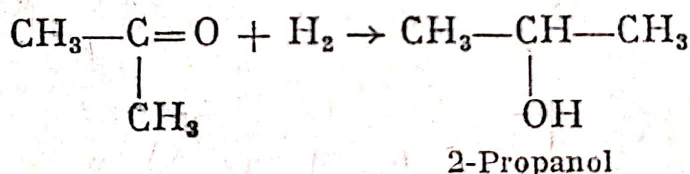
Reacţii comune aldehidelor şi cetonelor

1. Reacţiile de adiţie

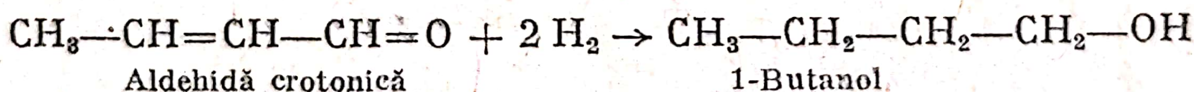
a) adiţia de H_2 la grupa carbonil





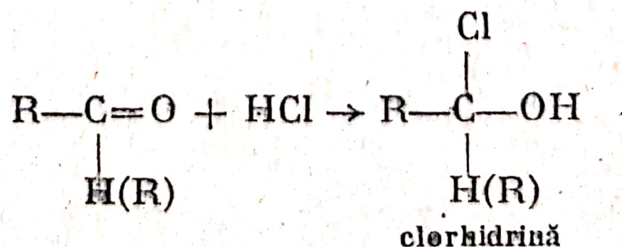


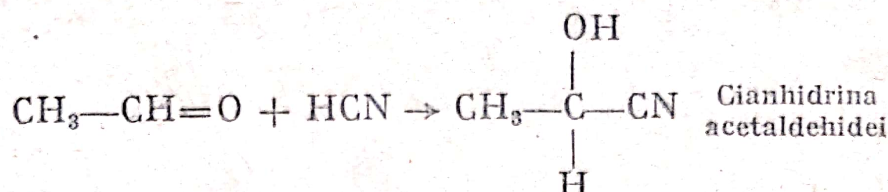
Deci prin hidrogenare (reducere) aldehidele formează alcooli primari, iar cetonele alcooli secundari

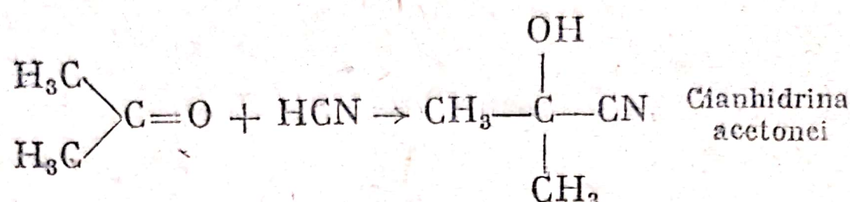


Această reacţie se aplică industrial, la noi în ţară la Combinatul chimic de la Işalniţa (lîngă Craiova). Alcoolul primar care se obţine astfel 1-butanolul, este folosit ca solvent pentru lacuri şi vopsele, de obicei sub formă de ester cu acid acetic.

Adiţia de hidracizi

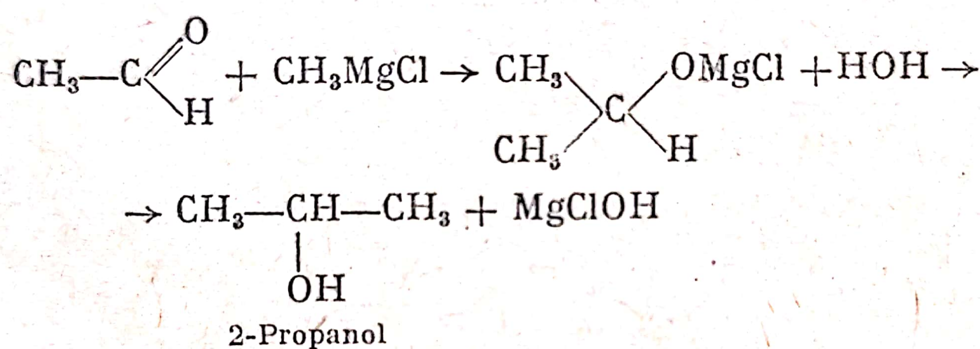


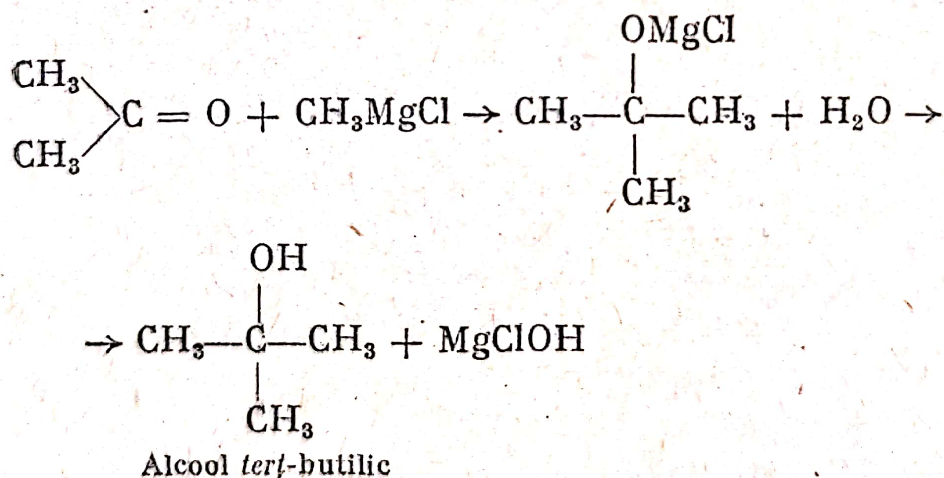




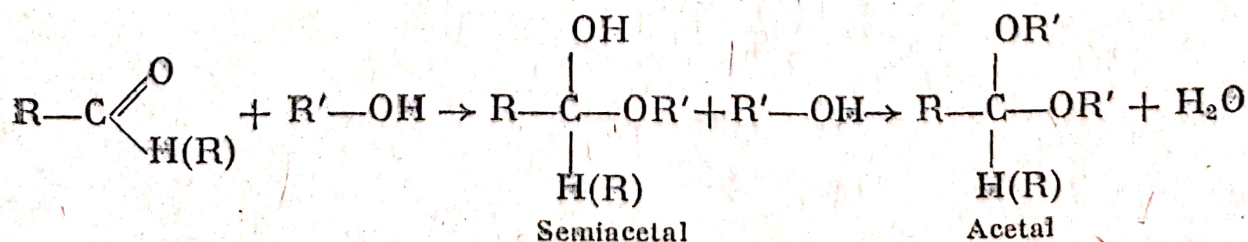
În locul HCN, se poate folosi o soluție concentrată de NaCN, care se acidulează cu HCl sau H_2SO_4 rezultînd HCN chiar în mediul de reacție.

— Adiția de RMgX folosită la sinteze de alcooli

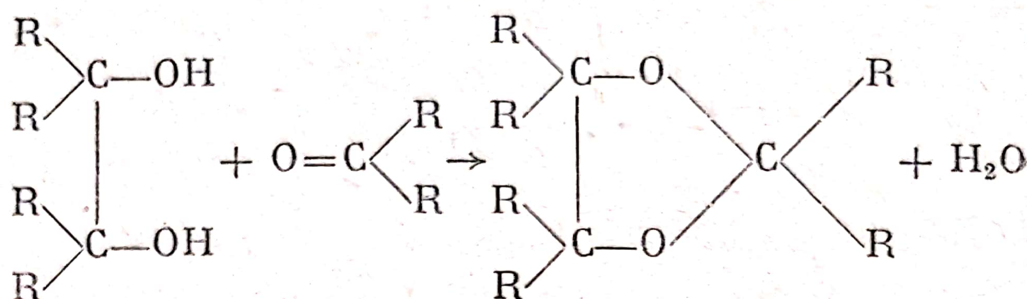




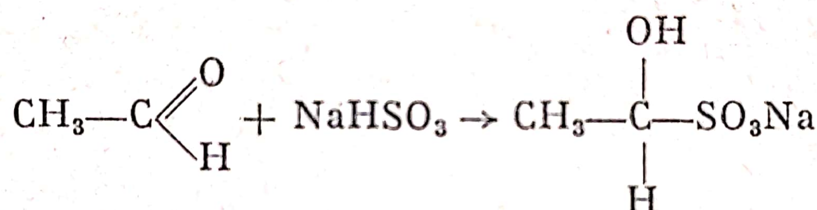
— Adiție de alcooli

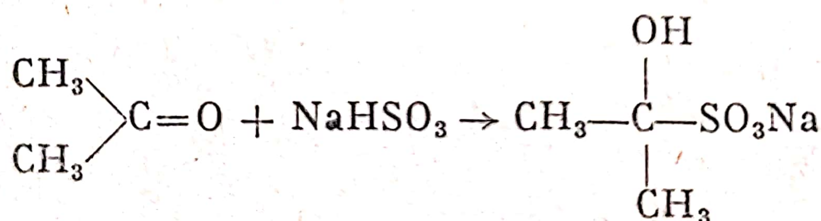


Cetonele reacționează ușor cu 1,2-glicolii formînd cetali ciclici. Pe această cale se recunoaște poziția în spațiu a două grupări hidroxilice învecinate, din aceeași moleculă.



Aldehidele și cetonele adiționează bisulfit de Na, $NaHSO_3$, dînd compuși bisulfitici cristalizați, insolubili în apă. Excepție fac cetonele care conțin grupa carbonil în vecinătatea unui ciclu aromatic.

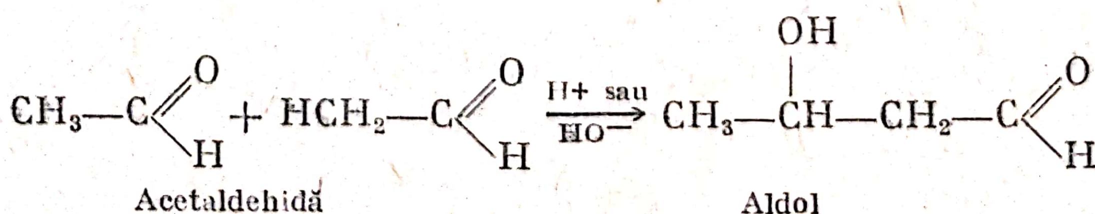




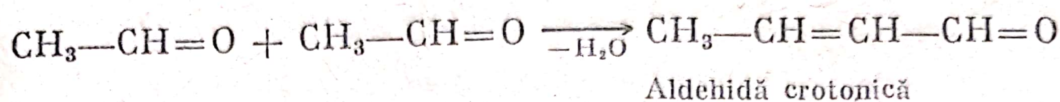
Această reacție prezintă interes pentru purificarea aldehidelor și cetonelor dintr-un amestec de substanțe organice. Compușii bisulfitici pot fi ulterior descompuși de către acizii diluați, generîndu-se compusul carbonilic în stare pură.

2. Reacții de condensare

Condensare de tip aldolic și crotonic.



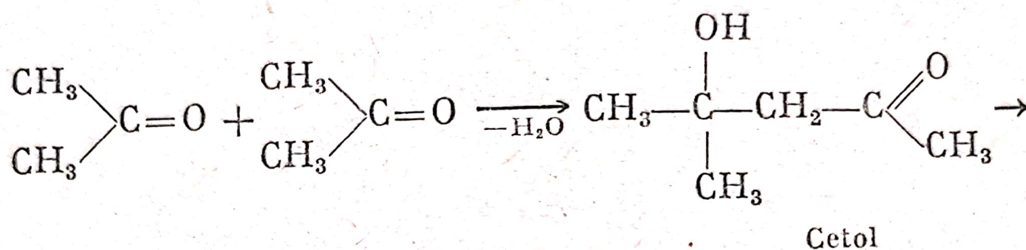
În condiţii mai energice se formează direct compusul nesaturat :



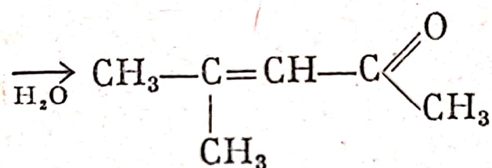
$$CH_3—CH=O + CH_3—CH=O \xrightarrow[-H_2O]{} CH_3—CH=CH—CH=O$$

Aldehidă crotonică

Similar se comportă cetonele.

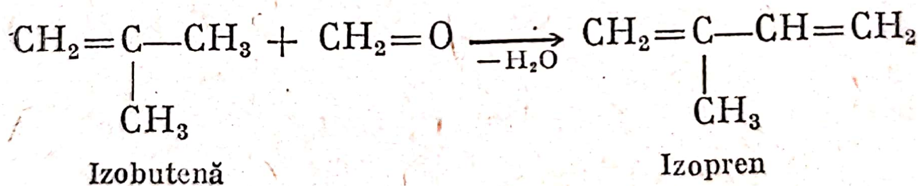


Cetol



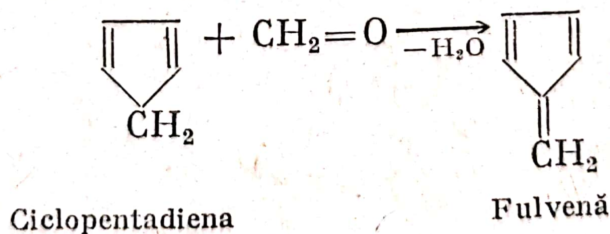
Oxid de mesitil

Condensări cu hidrocarburi



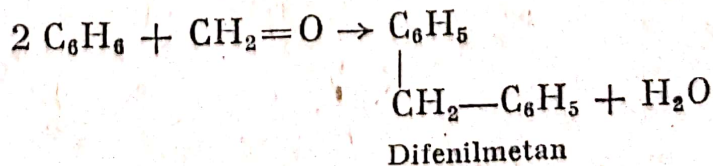
Izobutenă

Izopren



Ciclopentadiena

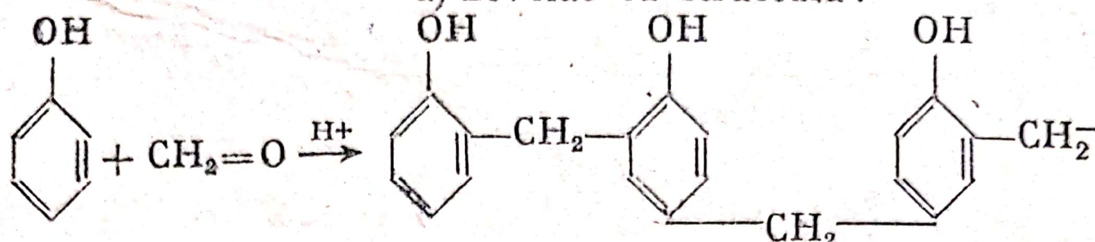
Fulvenă



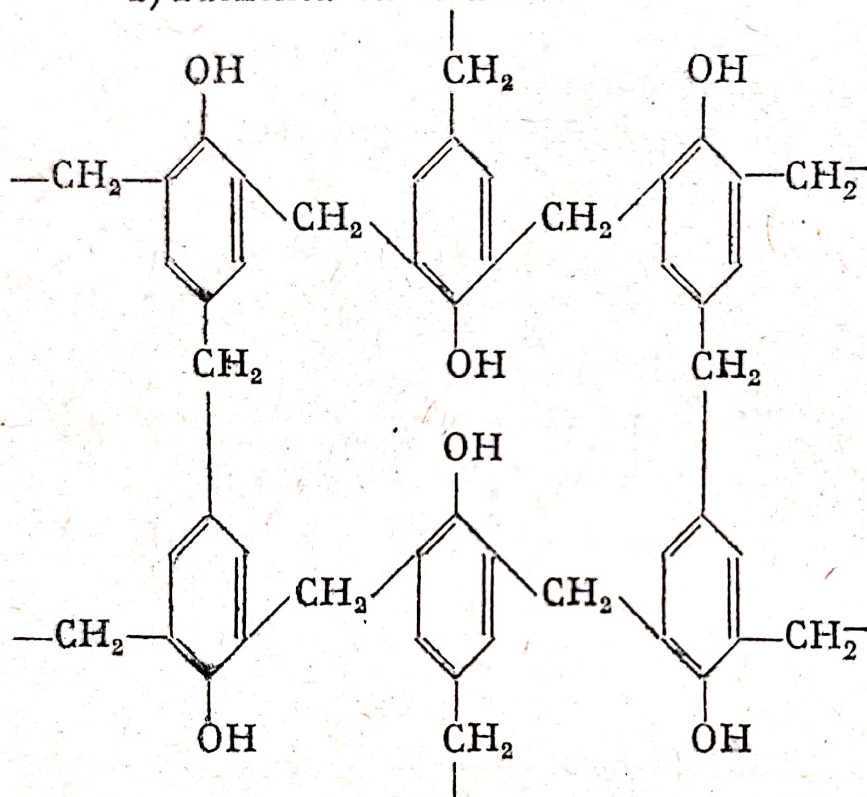
Difenilmetan

Condensare cu fenoli. Formaldehida reacţionează cu fenolul şi formează :

a) novolac cu structura :

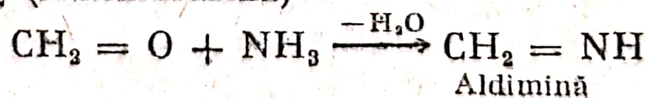


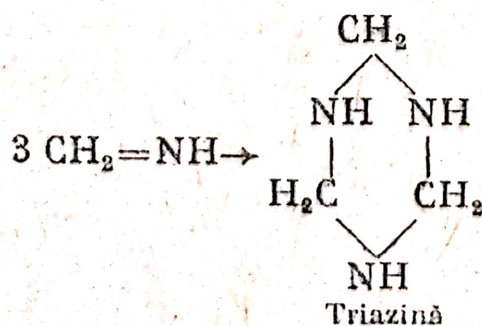
b) bachelită cu structura

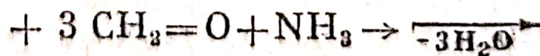


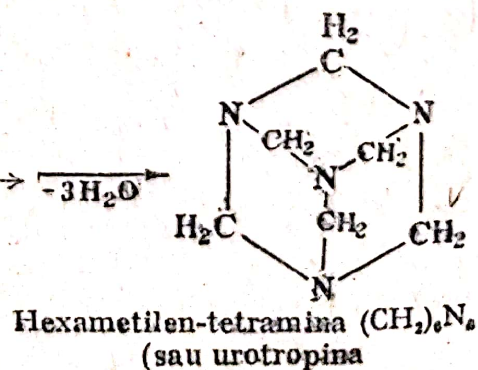
Datorită proprietăţilor ei mecanice bune şi proprietăţii electroizolante se foloseşte în electrotehnică (dulii pentru becuri electrice, întrerupătoare electrice).

Condensări cu compuşi ai azotului cum sînt : NH_3, $R—NH_2$, $NH_2—OH$, $C_6H_5NH—NH_2$ (fenilhidrazină)



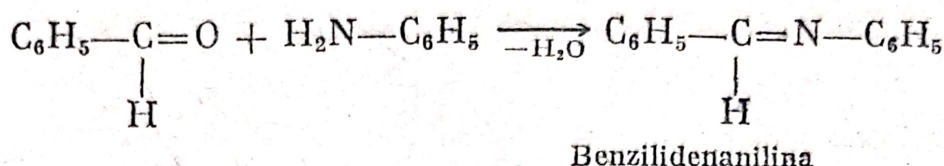






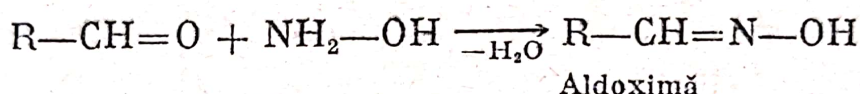
Hexametilen-tetramina $(CH_2)_6N_4$
(sau urotropina

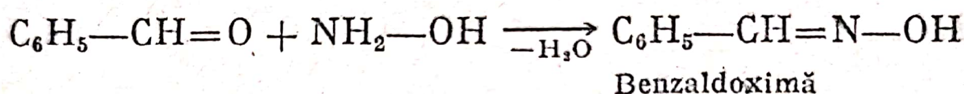
Cu aminele primare formează baze Schiff. Produșii sînt stabili numai cînd provin din aldehide și amine aromatice:



Bazele Schiff rezultate din amine și aldehide alifatice, polimerizează extrem de ușor, dînd un trimer ciclic.

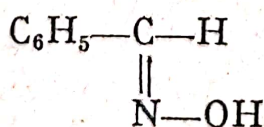
Cu hidroxilamina formează oxime:



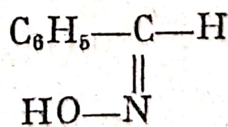


Oximele aldehidelor aromatice există în două forme izomere. Astfel, prin tratarea benzaldehidei cu hidroxilamină se obține α-benzaldoxima cu p.t. 34°C. Prin transformarea acesteia în clorhidrat și regenerarea oximei libere cu o soluție de carbonat de sodiu se formează β-benzaldoxima cu p.t. 130°C.

Izomeria oximelor se datorește împiedicării rotației libere în jurul legăturii duble C=N. În consecință s-a admis că azotul trivalent din oxime are configurația unei piramide cu baza triunghiulară (sau un tetraedru cu unul din vîrfuri neocupat). Cele două benzaldoxime corespund următoarelor formule:

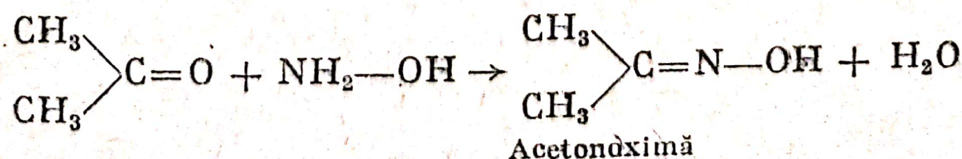


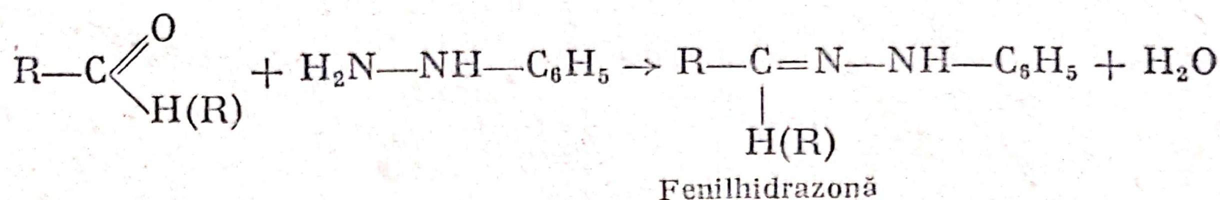
α-Benzaldoximă *(sin)*



β-Benzaldoximă *(anti)*

Prin convenție se numesc *sin* sau *cis* — aldoxime, izomerii cu hidroxilul situat în aceeași parte a dublei legături cu atomul de hidrogen aldehidic, și *anti* sau *trans* — aldoxime cele cu configurația inversă.

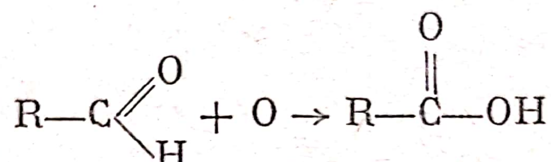




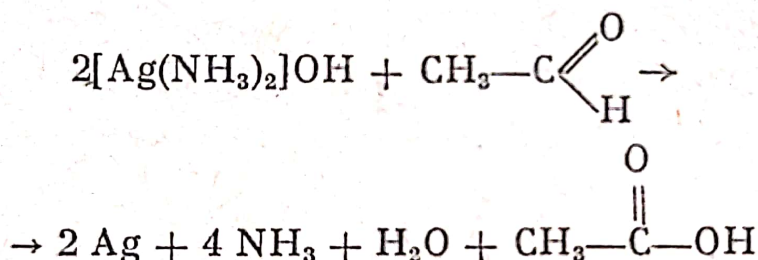
Fenilhidrazonă

Reacţii specifice aldehidelor

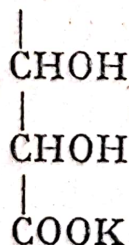
1. Reacţia de oxidare la acizi

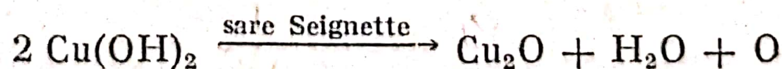


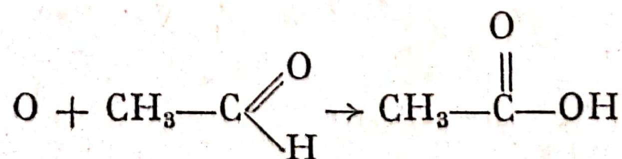
Pentru că se pot oxida uşor prezintă proprietăţi reducătoare. De aceea reduc:
a) soluţia Tollens la argint



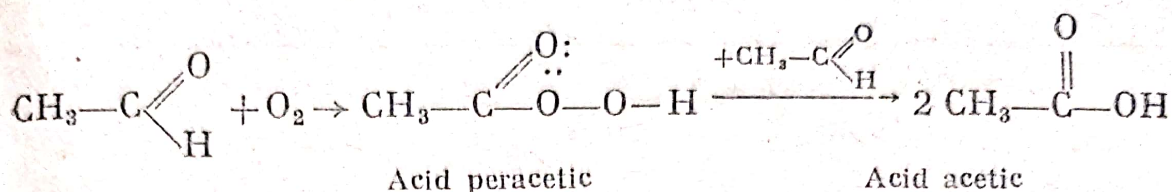
b) soluţia Fehling ce cuprinde un amestec de două soluţii Fehling I = $CuSO_4$ soluţie; Fehling II = Soluţie de NaOH + sare Seignette:





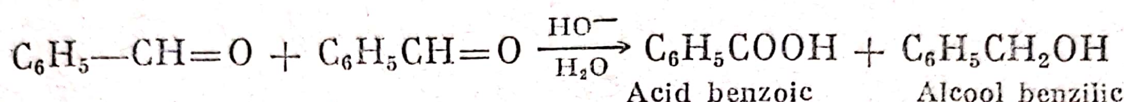


— Reacția de autooxidare în prezența oxigenului din anr.


$$CH_3-C\overset{O}{\underset{H}{\leqslant}} + O_2 \rightarrow CH_3-\overset{\overset{O:}{\|}}{C}-\ddot{O}-O-H \xrightarrow{+CH_3-C\overset{O}{\underset{H}{\leqslant}}} 2\,CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$$

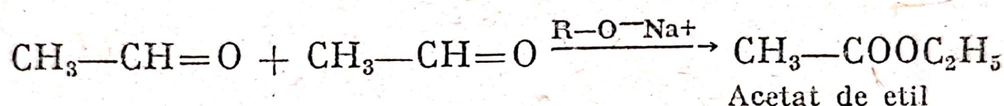
Acid peracetic Acid acetic

— Reacția Cannizzaro


$$C_6H_5-CH=O + C_6H_5CH=O \xrightarrow[H_2O]{HO^-} C_6H_5COOH + C_6H_5CH_2OH$$

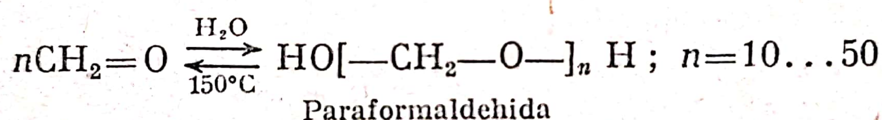
Acid benzoic Alcool benziiic

— Reacția Tiscenko


$$CH_3-CH=O + CH_3-CH=O \xrightarrow{R-O^-Na^+} CH_3-COOC_2H_5$$

Acetat de etil

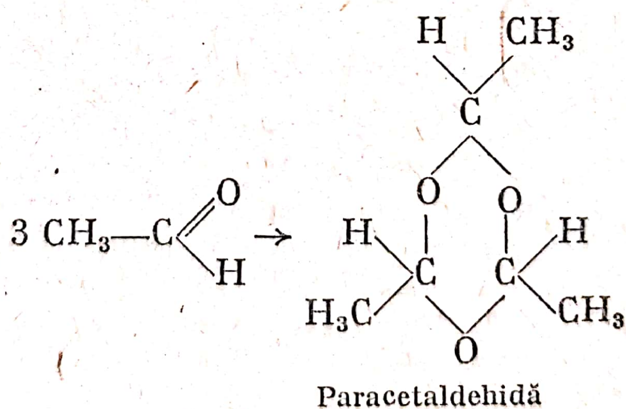
2. **Reacția de polimerizare.** Formaldehida se polimerizează și formează polimeri liniari macromoleculari :


$$nCH_2=O \underset{150°C}{\overset{H_2O}{\rightleftarrows}} HO[-CH_2-O-]_n\,H\,;\ n=10...50$$

Paraformaldehida

Aldehidele aromatice cu grupa carbonil grefată direct pe nucleul aromatic nu se polimerizează.

Aldehidele alifatice de obicei formează trimeri ciclici în mediu bazic sau acid :



Paracetaldehidă

Reacția de recunoaștere a aldehidelor este reacția cu soluția Schiff obținîndu-se o culoare roșu violet. Soluția Schiff se obține din fucsină decolorată cu SO_2.

Întrebuințări. $CH_2=O$ este folosită în sinteze de rășini sintetice fenoplaste și aminoplaste.

Este un toxic puternic pentru microorganisme, de aceea se folosește ca dezinfectant. Soluția 40% se folosește pentru conservarea preparatelor anatomice. Este folosită în sinteze de medicamente, la obținerea izoprenului folosit pentru sinteza cauciucului.

$CH_3—CH=O$ este folosită la obținerea acidului acetic, a etanolului, a butanolului.

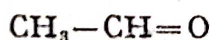
Acetona $CH_3—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—CH_3$ este folosită ca solvent în industria de lacuri, ca solvent pentru acetilenă (în butelii de oțel umplute cu material anorganic poros).

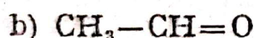
Ciclohexanona (inel cu șase atomi de carbon, cu grupa C=O) este folosită la Săvinești pentru fabricarea firelor poliamidice.

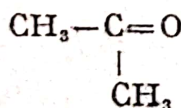
Exerciții și probleme:

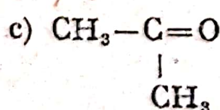
1. Cum se trece de la: la:

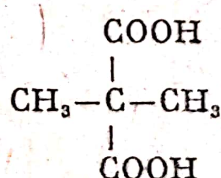
a) $CH_2=O$


$CH_3-CH=O$

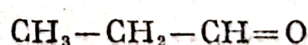

b) $CH_3-CH=O$


$CH_3-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}=O$

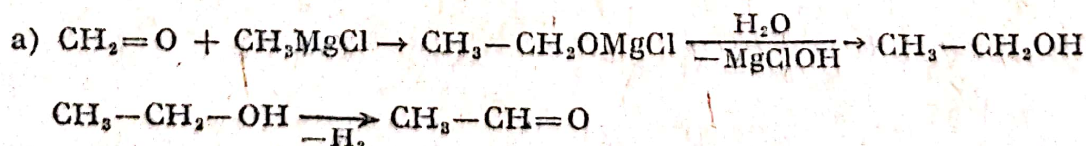

c) $CH_3-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}=O$


$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle COOH}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle COOH}{|}}{C}}-CH_3$

d) $CH_3-CH=O$

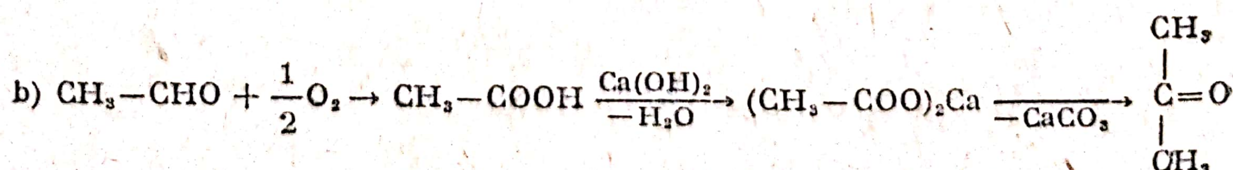

$CH_3-CH_2-CH=O$

Soluție:



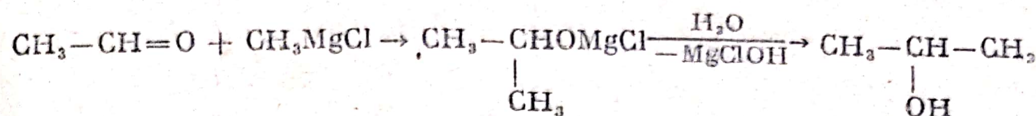
a) $CH_2=O + CH_3MgCl \rightarrow CH_3-CH_2OMgCl \xrightarrow[-MgClOH]{H_2O} CH_3-CH_2OH$

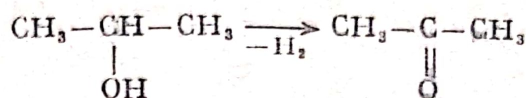
$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[-H_2]{} CH_3-CH=O$

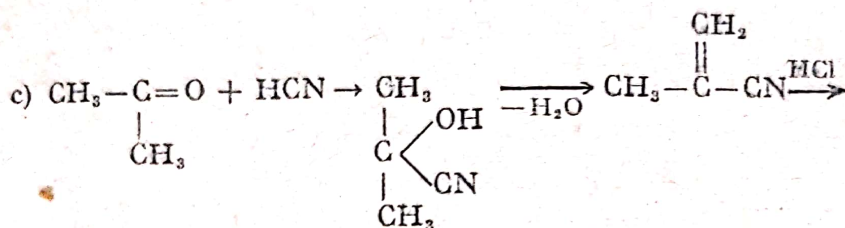


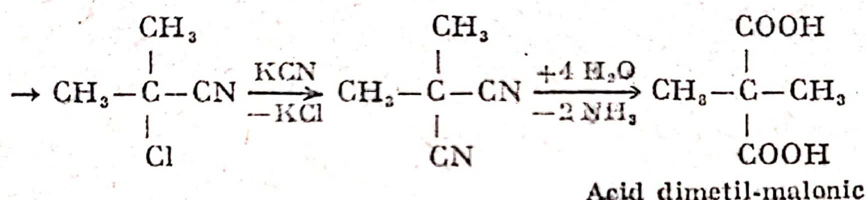
b) $CH_3-CHO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CH_3-COOH \xrightarrow[-H_2O]{Ca(OH)_2} (CH_3-COO)_2Ca \xrightarrow[-CaCO_3]{} \overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}=O$

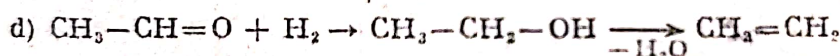
sau :

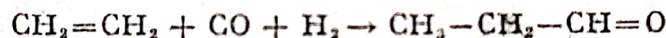




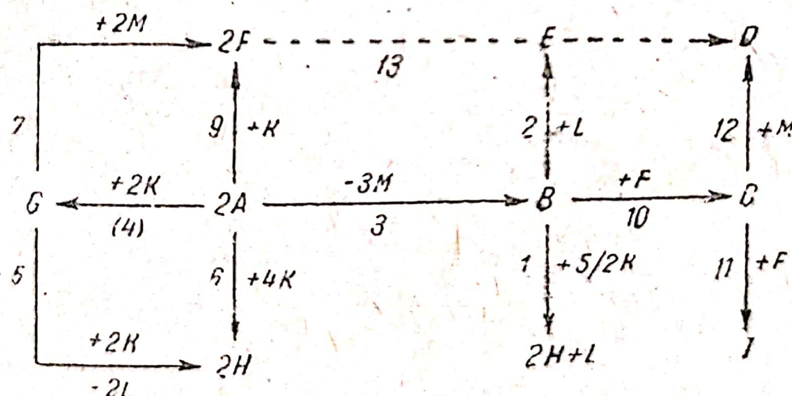








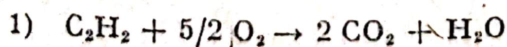
2. Să se rezolve următorul exercițiu :

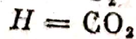


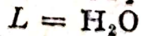
Să se determine substanțele A, B, C, D... indicîndu-se raționamentul folosit.

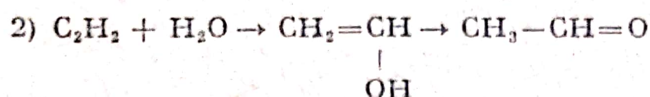
Soluție :

În rezolvarea schemei de ecuații se pornește de la reacția lui B cu 5/2 K. În chimia organică se știe că arderea acetilenei folosește cantitatea de oxigen indicată de această transformare : compusul $B = C_2H_2$

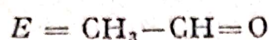




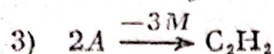




$$2)\ C_2H_2 + H_2O \rightarrow \underset{\displaystyle OH}{CH_2{=}CH} \rightarrow CH_3{-}CH{=}O$$

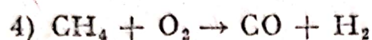


$E = CH_3{-}CH{=}O$

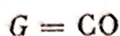


$3)\quad 2A \xrightarrow{-3M} C_2H_2$

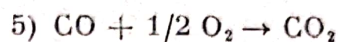
$A = CH_4$



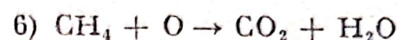
$4)\ CH_4 + O_2 \rightarrow CO + H_2$



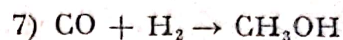
$G = CO$



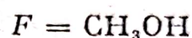
$5)\ CO + 1/2\ O_2 \rightarrow CO_2$



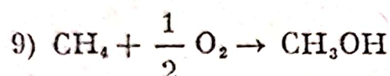
$6)\ CH_4 + O \rightarrow CO_2 + H_2O$



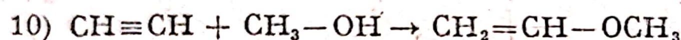
$7)\ CO + H_2 \rightarrow CH_3OH$



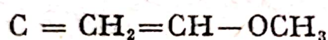
$F = CH_3OH$



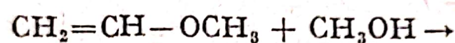
$$9)\ CH_4 + \frac{1}{2}\ O_2 \rightarrow CH_3OH$$



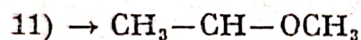
$10)\ CH{\equiv}CH + CH_3{-}OH \rightarrow CH_2{=}CH{-}OCH_3$



$C = CH_2{=}CH{-}OCH_3$

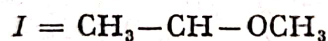


$CH_2{=}CH{-}OCH_3 + CH_3OH \rightarrow$

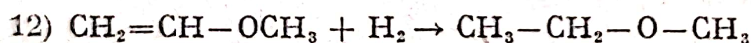


$$11)\ \rightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle OCH_3}{CH}{-}OCH_3$$

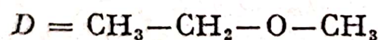
Acetal



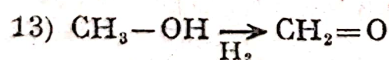
$$I = CH_3{-}\underset{\displaystyle OCH_3}{CH}{-}OCH_3$$



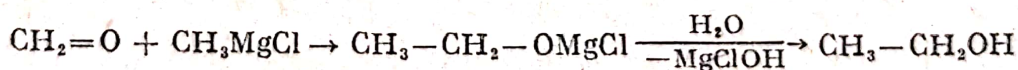
$12)\ CH_2{=}CH{-}OCH_3 + H_2 \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}O{-}CH_3$



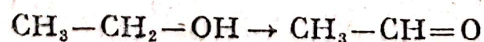
$D = CH_3{-}CH_2{-}O{-}CH_3$



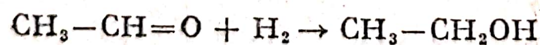
$13)\ CH_3{-}OH \xrightarrow[H_2]{} CH_2{=}O$



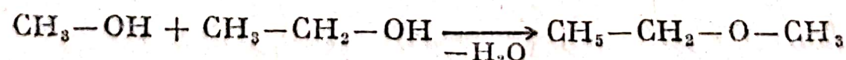
$$CH_2{=}O + CH_3MgCl \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}OMgCl \xrightarrow[-MgClOH]{H_2O} CH_3{-}CH_2OH$$



$CH_3{-}CH_2{-}OH \rightarrow CH_3{-}CH{=}O$



$CH_3{-}CH{=}O + H_2 \rightarrow CH_3{-}CH_2OH$

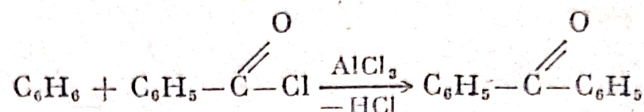


$$CH_3{-}OH + CH_3{-}CH_2{-}OH \xrightarrow[-H_2O]{} CH_5{-}CH_2{-}O{-}CH_3$$

3. Din ce substanță se prepară difenil-cetona ?
a) benzen și clorură de benzoil ;
b) benzen și clorură de benzil ;
c) benzen și benzaldehidă ;
d) clorbenzen și acetonă.

Soluţie :

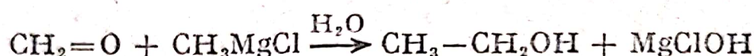
Corect : benzen şi clorură de benzoil :



4. Din reacţia aldehidei formice cu un derivat organomagnezian urmată de descompunerea în apă a produsului de adiţie se formează :
a) Un alcool primar ; b) un alcool secundar ; c) un alcool terţiar ; d) un acid.

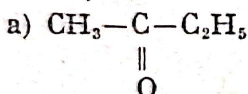
Soluţie :

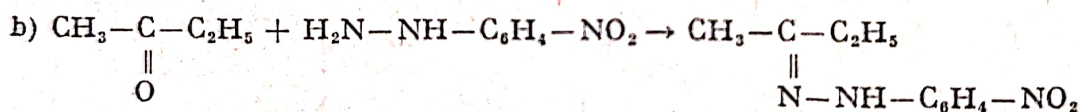
Corect este : un alcool primar



5. Paranitrofenilhidrazina este un reactant specific pentru grupa carbonilică. Ştiind că o cetonă asimetrică saturată conduce la 500 g hidrazonă şi că ea a rezultat prin hidroliză unui compus dihalogenat al butanului, se cere :
a) Să se stabilească structura cetonei.
b) Ce cantitate de cetonă a fost luată în lucru.

Soluţie :





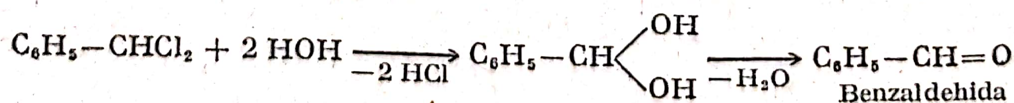
$$m_{cetonei} = \frac{500}{207} \cdot 72 = 173{,}91 \text{ g}$$

Un compus aromatic clorurat *A* hidrolizează în substanţa *B*, care sub acţiunea unei soluţii concentrate de KOH trece în compuşii *C* şi *D*. Aceştia reacţionează între ei dînd substanţa *E*. Prin calcinare cu NaOH şi $Ca(OH)_2$ substanţa *D* trece într-o hidrocarbură lichidă *F*, care nu reacţionează cu reactivul Bayer. Să se stabilească formulele de structură ale substanţelor $A \rightarrow F$.

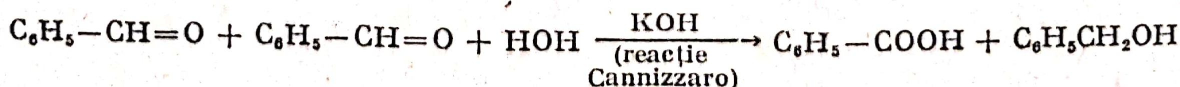
Soluţie :

Compuşii aromatici cloruraţi la catena laterală hidrolizează uşor în soluţii diluate bazice :

$A = C_6H_5CHCl_2$ Clorură de benziliden



$B = C_6H_5-CH{=}O$



$C = C_6H_5-CH_2OH$ Alcool benzilic

$D = C_6H_5COOH$ Acid benzoic

$$\underset{\text{Benzen}}{C_6H_5-COOH \rightarrow C_6H_6} + CO_2$$

$F = C_6H_6$
Benzen

7. Să se înlocuiască literele a, b, c, d, e, f, h cu substanțele corespunzătoare

1) $2a \rightarrow b$

2) $c + d \rightarrow b + H_2O$

3) $f + H_2 \rightarrow b$

4) $e + d \rightarrow f$

5) $h + 2\,H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + e$

6) $CaO + 3C \rightarrow h + CO$

7) $e + H_2O \rightarrow a$

8) $a + O \rightarrow d$

9) $a + H_2 \rightarrow c$

Soluție:

Pentru rezolvarea exercițiului se urmăresc ecuațiile: 6, 5, 7, 9, 8, 2, 1, 3, 4 și rezultă că:

$a = CH_3-CH{=}O$

$b = CH_3-COOC_2H_5$

$c = CH_3-CH_2OH$

$d = CH_3-COOH$

$e = CH{\equiv}CH$

$f = CH_2{=}CH-OCOCH_3$ (grupa $OCOCH_3$ legată de CH)

$h = CaC_2$

8*) Un compus organic A decolorează apa de brom și colorează în roșu o soluție de fucsină.

Prin oxidarea blîndă a substanței A se obține substanța B, care reacționează cu bazele dînd o sare C și cu alcoolii dînd substanța D. Prin oxidarea energică a substanței B se obțin compușii E și F care au caracter acid și conțin C, H și O. 6 g din substanța E reacționează cu 4,6 g etanol, în timp ce 4,5 g din compusul F reacționează cu aceeași cantitate de etanol.

Să se indice formulele de structură ale compușilor A, B, C,...F.

*) Olimpiadă

Soluţie :

Se află din datele problemei compusul E

$6\ g\ E$ .... $4,6\ g\ C_2H_5OH$

x .... $46\ g\ C_2H_5OH$

$x = 60$ ME $= 60$

În problemă se precizează că acest compus este acid :

$$R-COOH = 60$$

$$C_nH_{2n}+1 = 15 \text{ ; verifică } 14n = 14 \text{ ; } n = 1 \text{ ; } CH_3-COOH$$

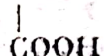
Al doilea acid F se află asemănător :

$4,5\ g\ F$ .... $4,6\ g\ C_2H_5OH$

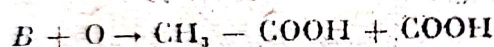
45 46

$MF = 45$ dar masa unei grupe carboxil $= 45$.

Înseamnă că acidul F este

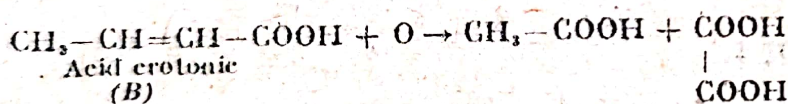


$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array}$$

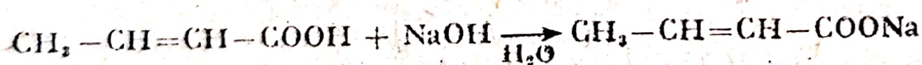


$$B + O \rightarrow CH_3-COOH + \begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array}$$

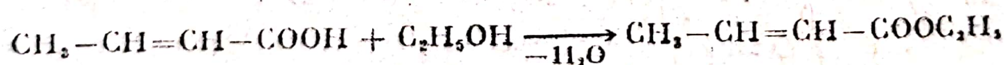
Compusul B va fi un acid nesaturat $CH_3-CH=CH-COOH$



$$\underset{\substack{\text{Acid crotonic} \\ (B)}}{CH_3-CH=CH-COOH} + O \rightarrow CH_3-COOH + \begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array}$$

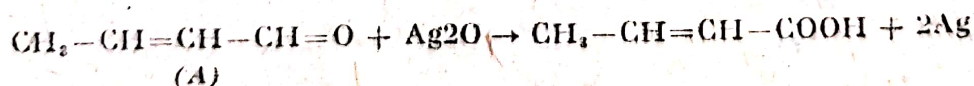


$$CH_3-CH=CH-COOH + NaOH \xrightarrow[H_2O]{} CH_3-CH=CH-COONa$$



$$CH_3-CH=CH-COOH + C_2H_5OH \xrightarrow[-H_2O]{} CH_3-CH=CH-COOC_2H_5$$

Acidul crotonic se obţine prin oxidarea protejată a aldehidei crotonice :



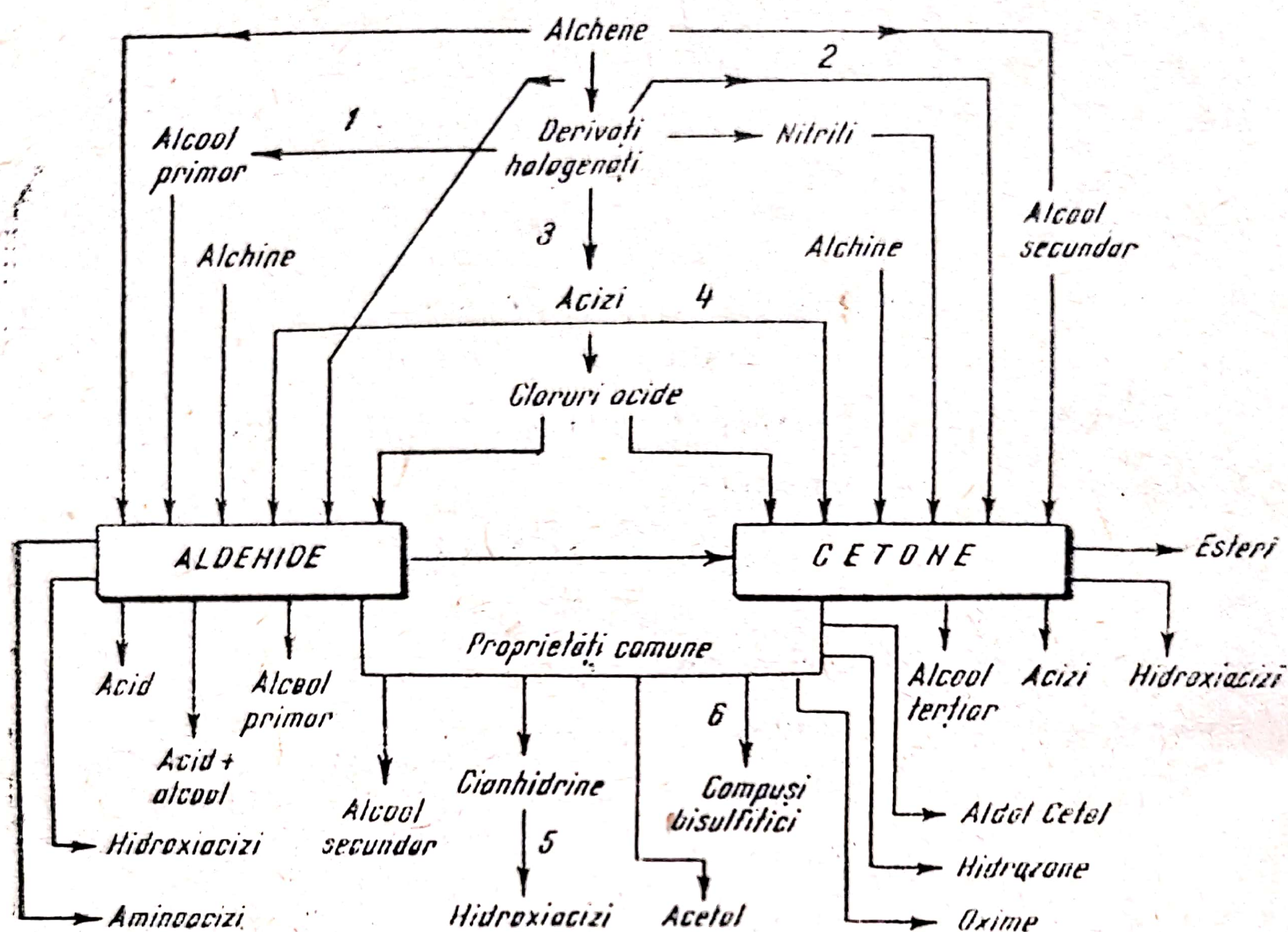
$$\underset{(A)}{CH_3-CH=CH-CH=O} + Ag2O \rightarrow CH_3-CH=CH-COOH + 2Ag$$

Aldehida crotonică va decolora apa de brom datorită dublei legături $C=C$ şi va colora în roşu soluţia de fucsină datorită grupării $-CHO$.

9. Se dă schema alăturată şi se cer următoarele :

a) Să se scrie şi să se explice ecuaţiile reacţiilor chimice indicate în schemă folosind formulele generale sau utilizînd cazul propanului şi butanului ;

b) Să se explice utilizările practice şi industriale ale transformărilor 1, 2, 3, 4, 5 şi 6 din schemă.



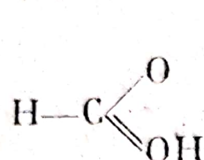
3.6. ACIZI CARBOXILICI

Definiție. Acizii carboxilici sînt substanțe organice care conțin în moleculă grupa carboxil $-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OH$

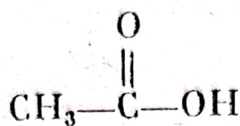
Formula generală: $R-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OH$

Nomenclatură : numele lor se formează fie adăugînd sufixul — oic la numele hidrocarburii saturate corespunzătoare, fie adăugînd cuvîntul carboxilic la numele hidrocarburii care conține un atom de carbon mai puțin. În afară de aceste denumiri oficiale adesea se folosesc și

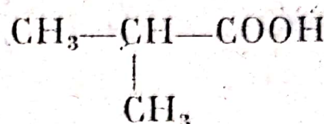
alte denumiri speciale în legătură cu substanțele naturale din care au fost extrași (acid formic, acid acetic, acid benzoic):



Acid metanoic
(Acid formic)



Acid etanoic
(Acid acetic)



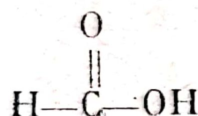
Acid izobutiric

Clasificare. a) După numărul grupelor carboxil din molecule se împart în: acizi monocarboxilici și acizi policarboxilici.

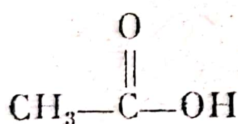
b) După natura radicalului hidrocarbonat de care se leagă grupa carboxil se împart în: acizi saturați; acizi nesaturați și acizi aromatici.

Acizi saturați:

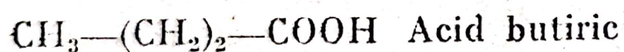
monocarboxilici



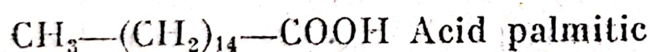
Acid formic



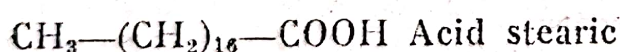
Acid acetic



Acid butiric

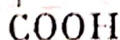


Acid palmitic

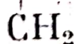
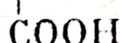


Acid stearic

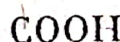
dicarboxilici



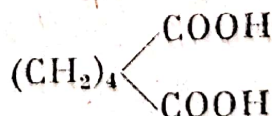
Acid oxalic

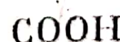
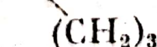
Acid malonic



Acid succinic

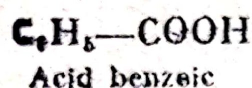


Acid adipic

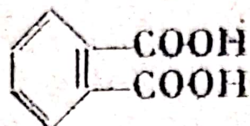



Acid glutaric

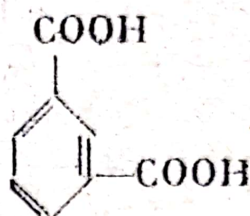
Acizi aromatici monocarboxilici **dicarboxilici**



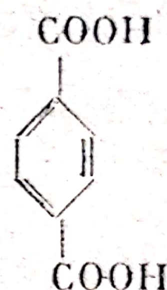
Acid benzoic



Acid ortoftalic

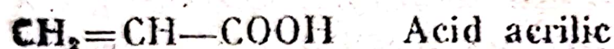


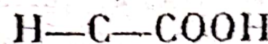
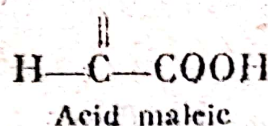
Acid izoftalic



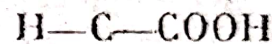
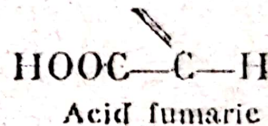
Acid tereftalic

Acizi nesaturați monocarboxilici **dicarboxilici**

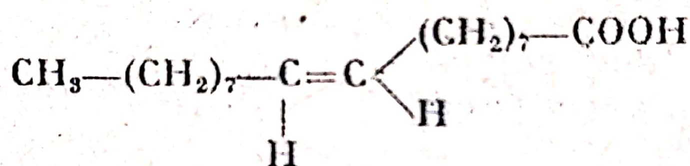


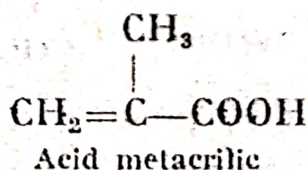
Acid maleic

Acid fumaric

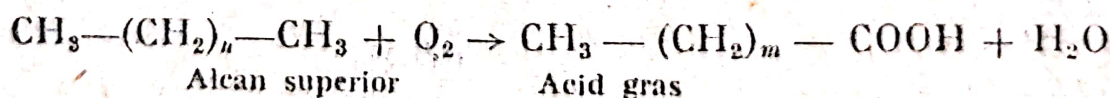


Acid oleic *(cis)* (izomerul său *trans* este acidul elaidic)



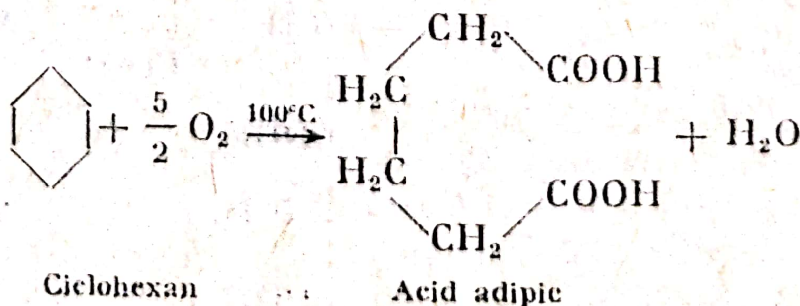
Acid metacrilic

Metode de preparare 1) Metode oxidative. Materiile prime folosite la oxidare sînt: hidrocarburi, alcooli, aldehide:



$$CH_3-(CH_2)_n-CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3-(CH_2)_m-COOH + H_2O$$

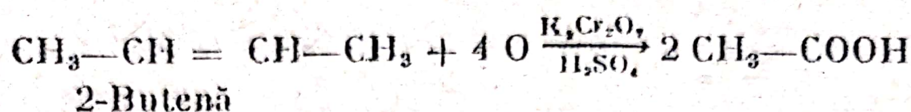
Alcan superior — Acid gras



$$C_6H_{12} + \frac{5}{2}O_2 \xrightarrow{100°C} HOOC-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COOH + H_2O$$

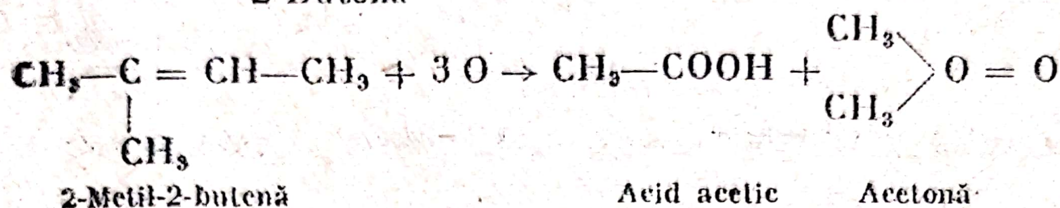
Ciclohexan — Acid adipic

oxidarea distructivă a alchenelor:



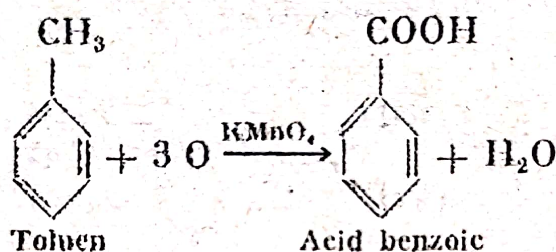
$$CH_3—CH = CH—CH_3 + 4\,O \xrightarrow[H_2SO_4]{K_2Cr_2O_7} 2\,CH_3—COOH$$

2-Butenă

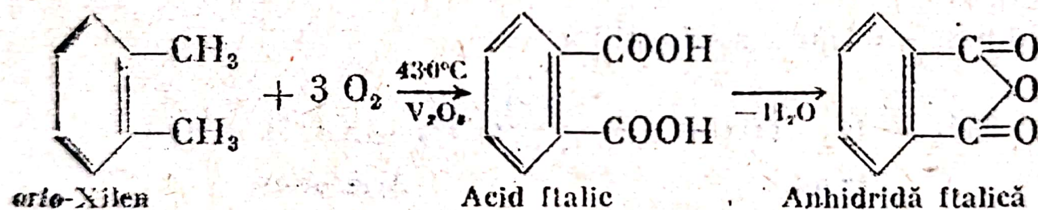


2-Metil-2-butenă — Acid acetic — Acetonă

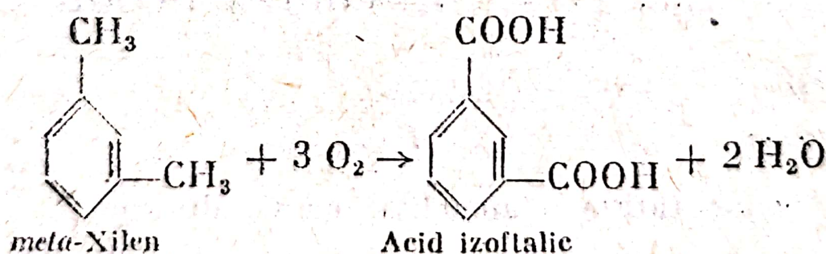
Oxidarea hidrocarburilor aromatice se poate face la catena laterală sau la nucleu



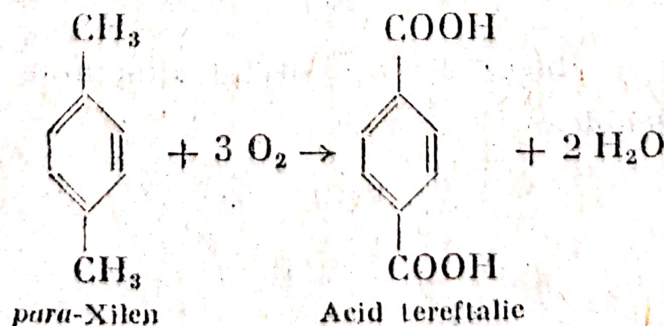
Toluen — Acid benzoic



orto-Xilen — Acid ftalic — Anhidridă ftalică

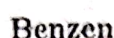


meta-Xilen — Acid izoftalic



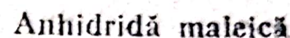
para-Xilen — Acid tereftalic

$$C_6H_6 + \frac{3}{2}O_2 \xrightarrow[V_2O_5]{430} O{=}C_6H_4{=}O + 3\,O_2 \xrightarrow{-2\,CO_2} \begin{matrix} CH{-}COOH \\ \| \\ CH{-}COOH \end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix} CH{-}C{=}O \\ \| \quad\quad \diagdown O \\ CH{-}C{=}O \end{matrix}$$

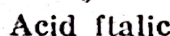

Benzen

para-Benzochinonă

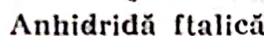
Acid maleic


Anhidridă maleică

$$C_{10}H_8 + \frac{9}{2}O_2 \xrightarrow{V_2O_5} C_6H_4(COOH)_2 + 2\,CO_2 + H_2O$$


Acid ftalic

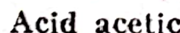
$$C_6H_4(COOH)_2 \xrightarrow{-H_2O} C_6H_4(CO)_2O$$


Anhidridă ftalică

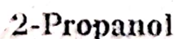
— oxidarea energică a alcoolilor

$$CH_3{-}CH_2{-}OH + 2\,O \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} CH_3{-}COOH + H_2O$$

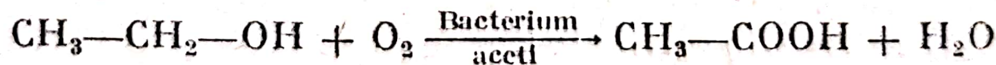
Etanol


Acid acetic

$$\underset{\displaystyle OH}{CH_3{-}\underset{|}{CH}{-}CH_3} + 4\,O \rightarrow CH_3{-}COOH + HCOOH + H_2O$$


2-Propanol

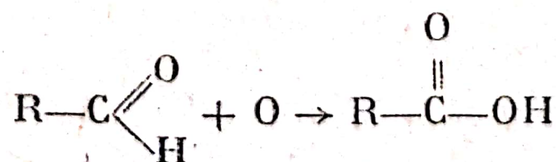
— oxidarea fermentativă a alcoolilor cu O_2 din aer



$$CH_3{-}CH_2{-}OH + O_2 \xrightarrow[aceti]{Bacterium} CH_3{-}COOH + H_2O$$

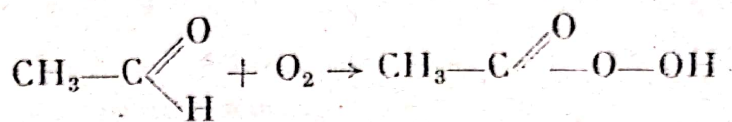
Pe această cale se obţine din vin oţetul alimentar

— oxidarea aldehidelor

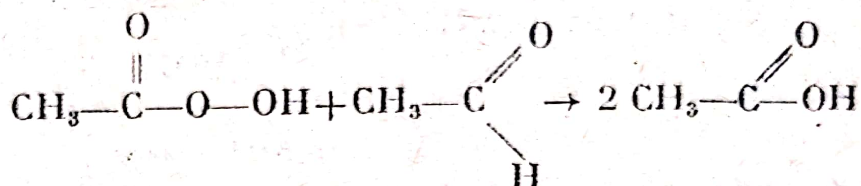


$$R{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow H} + O \rightarrow R{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}OH$$

sau oxidarea lor cu oxigen molecular din aer



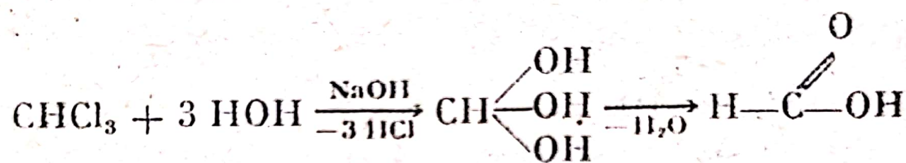
Acid peracetic



Acid acetic

2) Reacţii de hidroliză

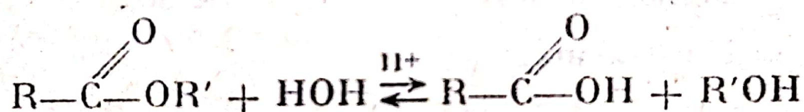
a) Derivaţi trihalogenaţi la acelaşi atom de carbon



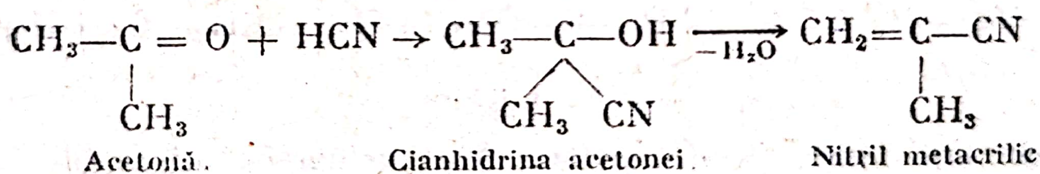
Cloroform

Acid formic

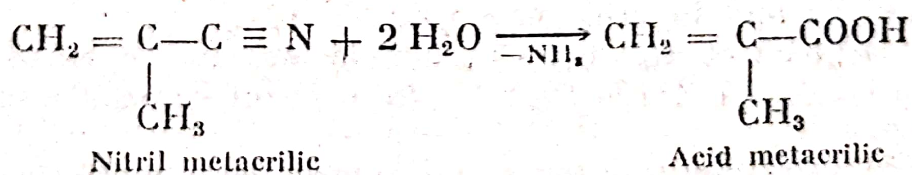
b) Esteri



c) Nitrili

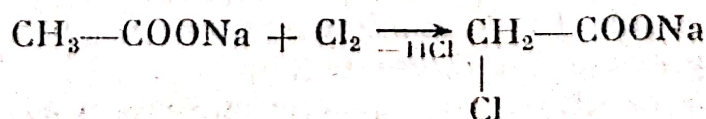


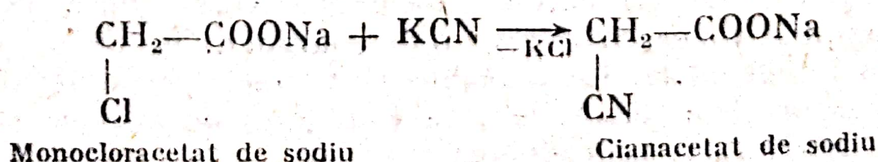
Acetonă. Cianhidrina acetonei. Nitril metacrilic



Nitril metacrilic

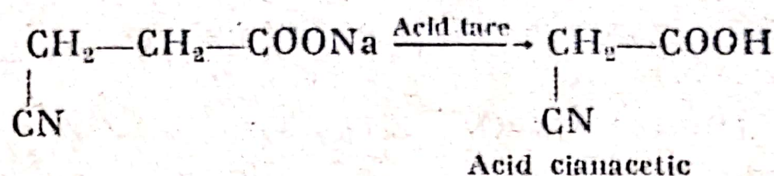
Acid metacrilic

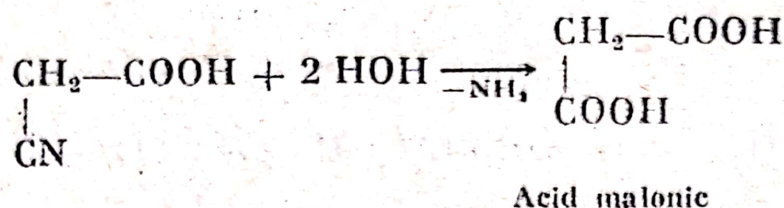




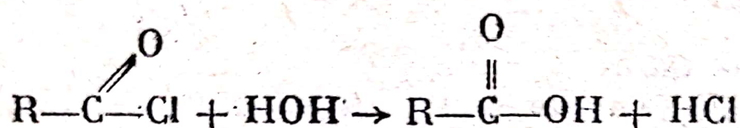
Monocloracetat de sodiu

Cianacetat de sodiu

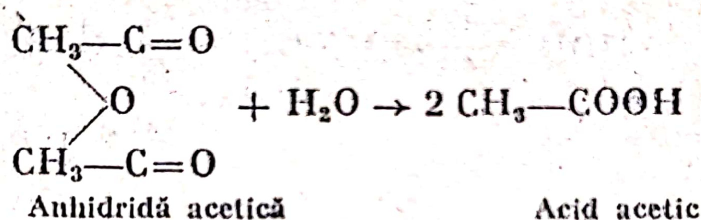




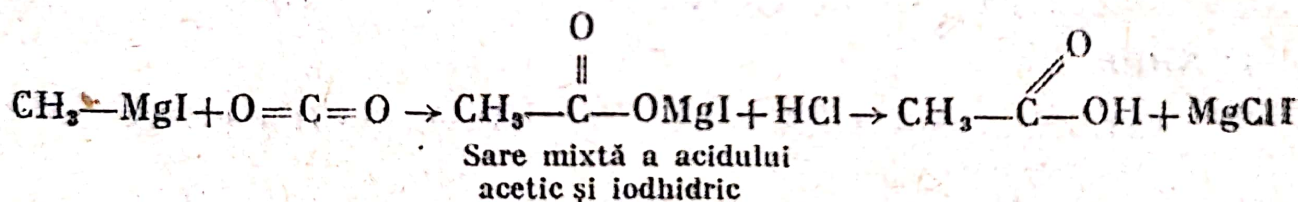
d) Cloruri acide



e) anhidride acide



3) Din compuşi organomagnezieni



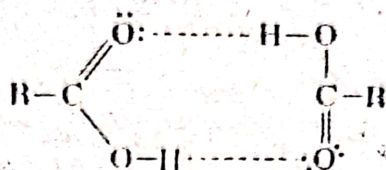
Proprietăţi fizice. Primii termeni sînt lichizi cu miros înţepător şi sînt miscibili cu apa în orice proporţie.

Termenii mijlocii cu C_4—C_{10} sînt lichide uleioase cu miros neplăcut şi solubilitate scăzută. De la C_{10}—C_{12} în sus sînt substanţe solide insolubile în apă.

Densităţile termenilor inferiori sînt mai mari decît densitatea apei dar scad cu creşterea numărului de atomi de carbon. În seria omologă punctele de fierbere prezintă o creştere regulată.

Acizii cu catenă ramificată au punctele de fierbere mai ridicate decît izomerii corespunzători cu catenă normală. (Acest lucru este firesc deoarece aranjarea moleculelor este mai compactă la acizii cu catenă ramificată, deci moleculele sînt mai apropiate unele de altele (formează mai multe legături van der Waals) şi consumul de energie va fi mai mare pentru depărtarea moleculelor).

Au puncte de fierbere ridicate datorită asocierii moleculelor sub formă de dimeri.



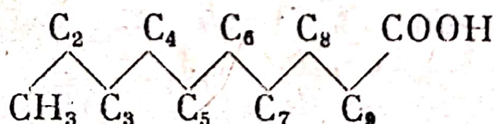
La temperaturi ridicate legăturile de hidrogen se desfac și acizii se găsesc ca monomeri.

În solvenți nepolari sînt asociați, iar în solvenți polari acizii se găsesc sub formă de monomeri asociați cu moleculele solventului prin legături de hidrogen.

Cu ajutorul analizei roentgenografice s-a dovedit că structura restului hidrocarbonat al unei molecule de acid cu catena neramificată este asemănătoare cu structura unei molecule de *n*-parafină (atomii de carbon au conformația în zigzag).

În cristal moleculele de acid au grupările —COOH față în față și se pot asocia prin legături de hidrogen, iar la capătul opus între grupările metil ale diferitelor molecule se stabilesc forțe van der Waals.

Punctul de topire al termenilor pari este superior celui al termenilor impari superiori și inferiori :



La unii acizi dicarboxilici cu număr impar de atomi de carbon moleculele nu sînt plane, ci au o formă răsucită. Grupele carboxil sînt înclinate una față de alta și față de planul catenei în zigzag a atomilor de carbon.

Moleculele acizilor din seria impară sînt mai bogate în energie, cu circa 2 kcal/mol, decît acela din seria pară.

Aceasta explică diferențele punctelor de topire și a solubilității dintre cele două serii.

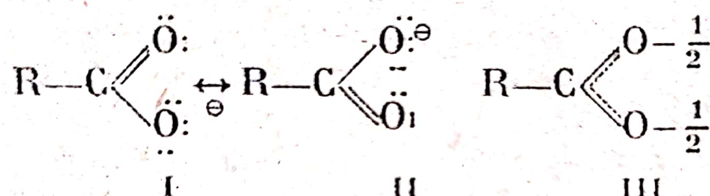
Acizii dicarboxilici sînt toți solizi la temperatura camerei. Solubilitatea lor în apă este redusă cu excepția acizilor malonic, glutaric și maleic care sînt ușor solubili.

Proprietăți chimice

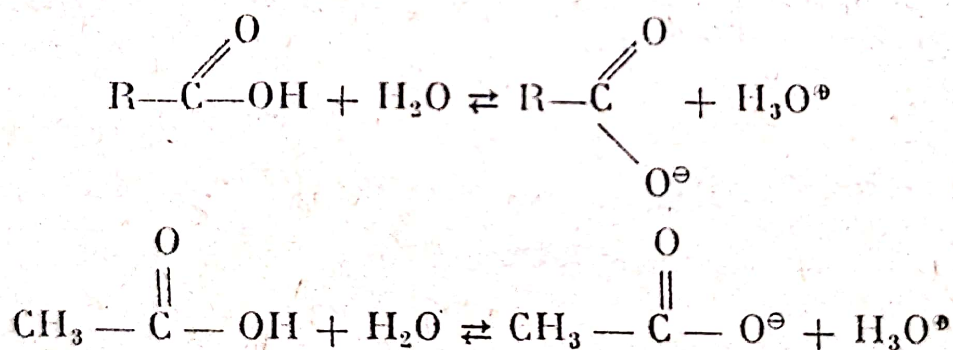
1. Structură, ionizare, tărie. Deși conțin în moleculă grupa carbonil $\rangle C=O$ întîlnită la cetone ca o grupă reactivă, aici prezintă o slabă reactivitate întrucît electronii π ai grupei carbonil sînt conju-

gaţi cu o pereche de electroni *p* ai atomului de oxigen de la grupa —OH. Ca urmare, densitatea de electroni la atomul de oxigen al grupei —OH scade şi protonul se desprinde uşor în comparaţie cu cel din alcooli :

Prin cedarea protonului rezultă ionul carboxilat cu două structuri limită (mezomere). Nici una din ele nu arată repartiţia corectă a electronilor în moleculă, starea reală fiind intermediară :



Fiind substanţe cu structură polară, în prezenţa apei ionizează.



Reacţia aceasta se produce pînă la stabilirea unui echilibru chimic. Echilibrul este cu atît mai deplasat spre dreapta, cu cît soluţia este mai diluată. Se numeşte grad de ionizare α, raportul dintre numărul de molecule ionizate şi numărul total de molecule de acid în soluţie

$$\alpha = \frac{N'}{N}.$$

Gradul de ionizare se determină prin măsurarea conductibilităţii electrice a soluţiei acidului.

Gradul de ionizare creşte cu diluaţia. Aplicînd legea acţiunii maselor în cazul acestei reacţii avem :

$$K = \frac{[H_3O^{\oplus}]\,[R-COO^{\ominus}]}{[R-COOH]\,[H_2O]}$$

Cum această lege este valabilă pentru soluții diluate, concentrația apei rămîne constantă și poate fi scrisă alături de constanta K:

$$K_a = K \cdot H_2O = \frac{[H_3O^{\oplus}][R-COO^{\ominus}]}{[R-COOH]}$$

Constanta de aciditate K_a este independentă de concentrația soluției, dar este dependentă de temperatură. De obicei se măsoară la 25°C. Constanta de aciditate este o măsură a tăriei acizilor, cu cît K_a are o valoare numerică mai mare acidul va fi mai tare.

Dacă se consideră concentrația unui acid carboxilic dizolvat în apă R—COOH ca fiind C moli la litru și α gradul de ionizare avem: αC molecule care ionizează și formează αC ioni pozitivi $H_3O^{\oplus}$ și αC ioni negativi $RCOO^{\ominus}$. Concentrația moleculelor RCOOH rămase neionizate este $C - \alpha C$ adică $C(1-\alpha)$. Înlocuind aceste mărimi în relația constantei de aciditate se obține:

$$K_a = \frac{[H_3O^{\oplus}][R-COO^{\ominus}]}{[R-COOH]} = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$$

Această relație de legătură între gradul de ionizare, concentrația și constanta de aciditate (sau constanta de bazicitate în cazul unei baze slabe) se întîlnește sub denumirea de legea diluției a lui Ostwald.

Datorită valorii foarte mici a lui α relația de mai sus în foarte multe calcule se aproximează la: $K_a = C\alpha^2$.

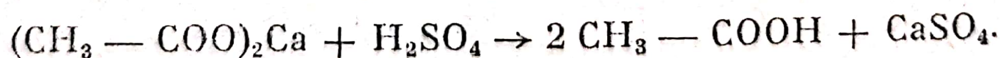
Dacă se ține seamă că $[H_3O^{\oplus}] = [CH_3COO^{\ominus}]$ și $CH_3COOH = C_{acid}$ în cazul unei soluții concentrate)

$$K_a = \frac{[H_3O^{\oplus}]^2}{C_{acid}}; \quad [H_3O^{\oplus}] = \sqrt{K_a C_{acid}}$$

Conform definiției, $pH = -\log[H_3O^{\oplus}]$ ceea ce înseamnă că:

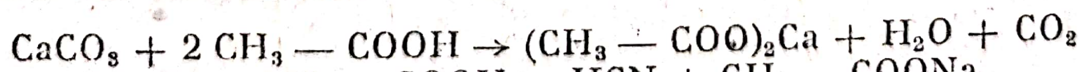
$$pH = -\log\sqrt{K_a C_{acid}} = -\frac{1}{2}\log K_a - \frac{1}{2}\log C_{acid}.$$

Acizii carboxilici sînt acizi slabi în comparație cu H_2SO_4, HNO_3, HCl(HX). De aceea, sînt puși în libertate de acești acizi:

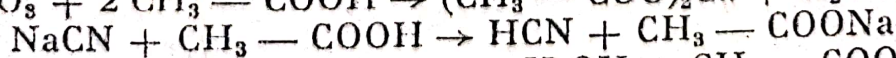


$$(CH_3-COO)_2Ca + H_2SO_4 \rightarrow 2\,CH_3-COOH + CaSO_4.$$

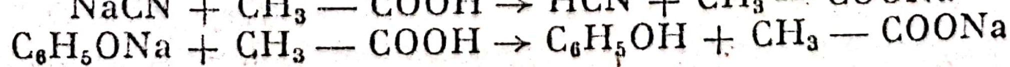
Acizii carboxilici sînt destul de tari pentru a schimba culoarea turnesolului în roșu sau să decoloreze soluția de fenolftaleină înroșită de baze. Sînt mai tari decît acizii: H_2CO_3, HCN, C_6H_5OH pe care îi deplasează din sărurile lor:



$$CaCO_3 + 2\,CH_3-COOH \rightarrow (CH_3-COO)_2Ca + H_2O + CO_2$$



$$NaCN + CH_3-COOH \rightarrow HCN + CH_3-COONa$$

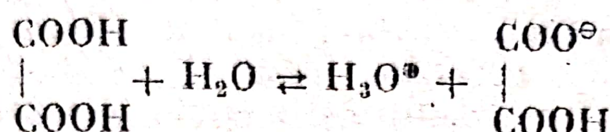


$$C_6H_5ONa + CH_3-COOH \rightarrow C_6H_5OH + CH_3-COONa$$

Dintre acizii monocarboxilici saturați, tăria cea mai mare o prezintă acidul formic.

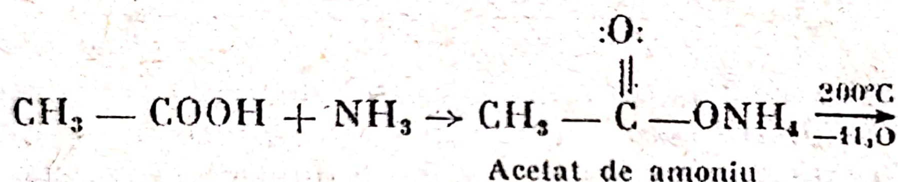
La acidul acetic, radicalul metil respingător de electroni slăbește conjugarea de electroni $p—\pi$ ai grupei carboxil și protonul se desprinde mai greu. Acizii dicarboxilici sînt mai tari decît acizii monocarboxilici.

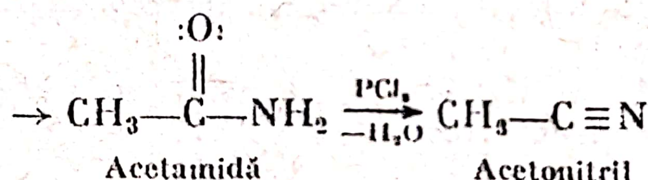
Tăria crește la acizii dicarboxilici cu grupele carboxil apropiate. Cel mai tare acid dicarboxilic este acidul oxalic.



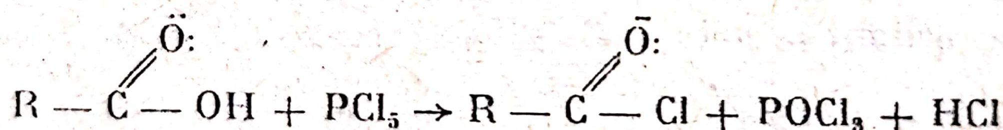
În soluții concentrate ionizează însă o singură grupare —COOH pentru că protonul celei de a 2-a grupe migrează la prima.

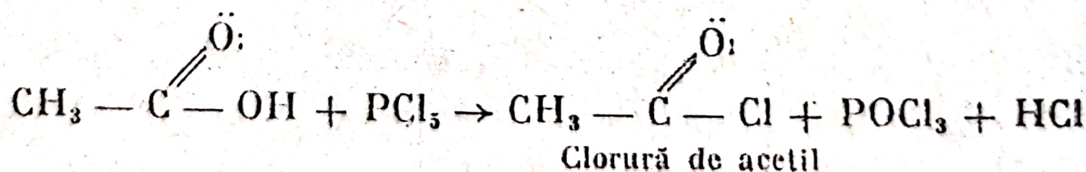
În reacție cu NH_3 formează săruri de amoniu, amide, nitrili



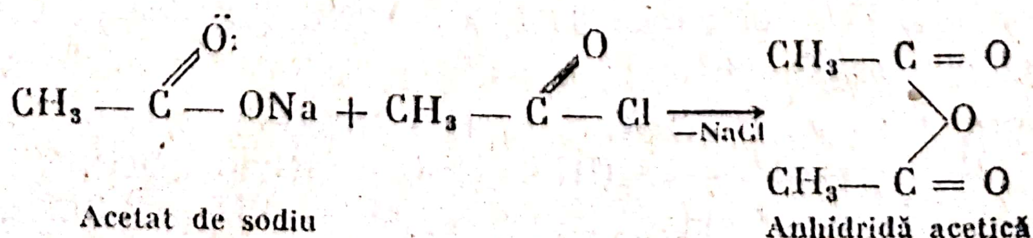


În reacția cu PCl_5 formează cloruri acide

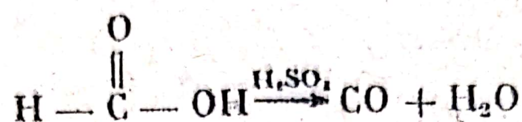




Din cloruri acide și săruri de Na se obțin anhidride ale acizilor monocarboxilici

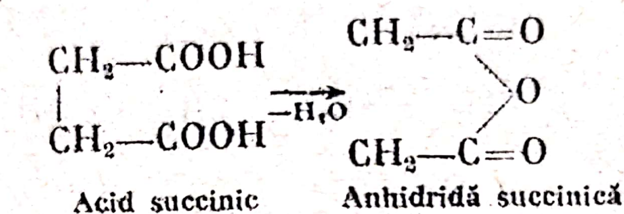


Dintre acizii monocarboxilici singurul acid care se deshidratează este acidul formic :

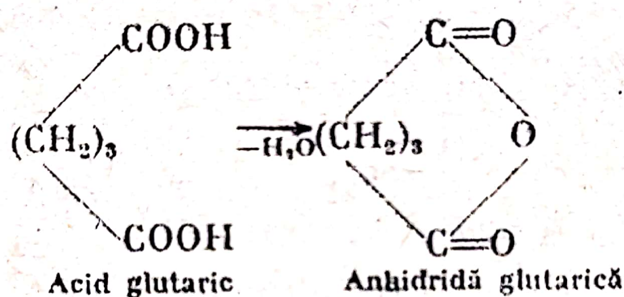


$$H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH \xrightarrow{H_2SO_4} CO + H_2O$$

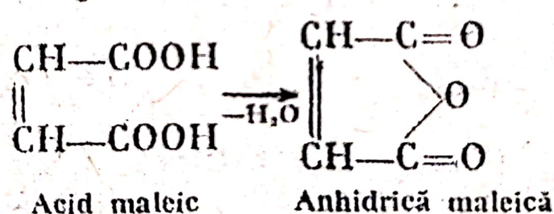
Acizii dicarboxilici cu 4, 5 atomi de carbon se deshidratează şi formează anhidride ciclice :



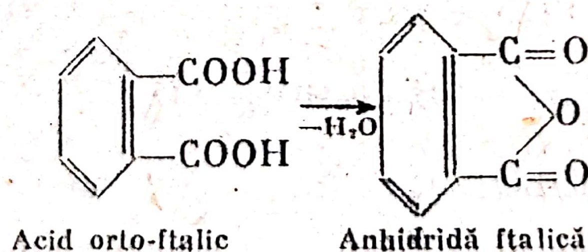
Acid succinic — Anhidridă succinică



Acid glutaric — Anhidridă glutarică

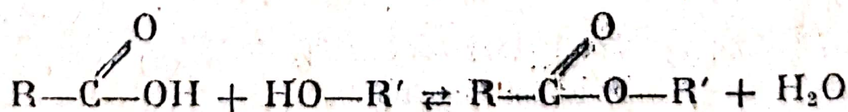


Acid maleic — Anhidrică maleică



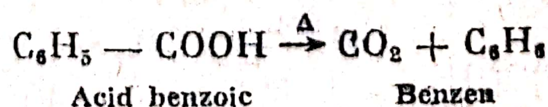
Acid orto-ftalic — Anhidridă ftalică

Reacţia de esterificare cu alcooli :



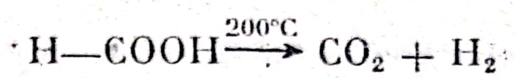
$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + HO-R' \rightleftarrows R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-R' + H_2O$$

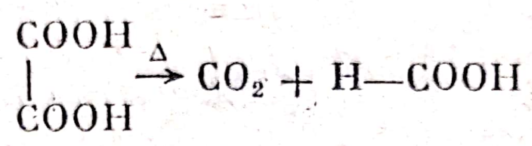
Reacţia de decarboxilare



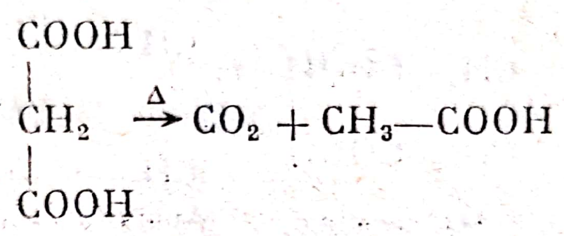
$$C_6H_5-COOH \xrightarrow{\Delta} CO_2 + C_6H_6$$

Acid benzoic — Benzen



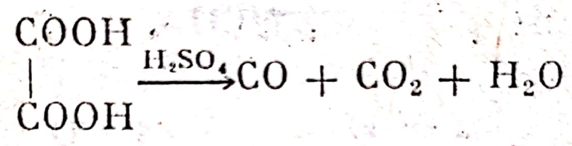


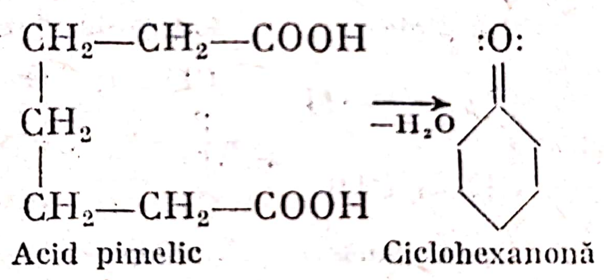
Acid oxalic

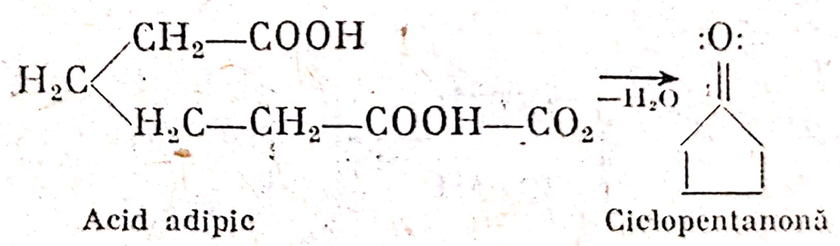


Acid malonic

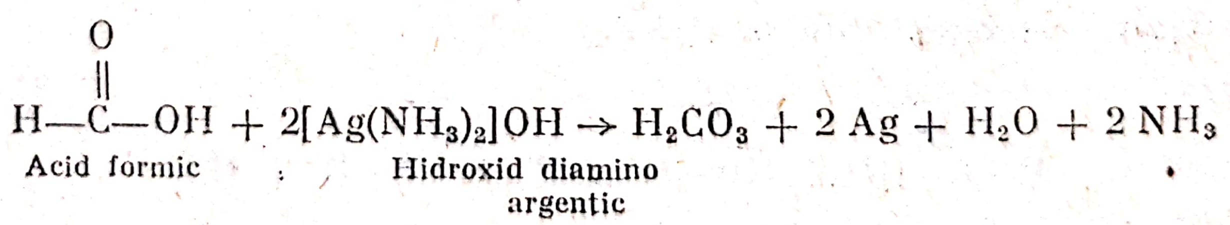
Reacția de decarboxilare și deshidratare

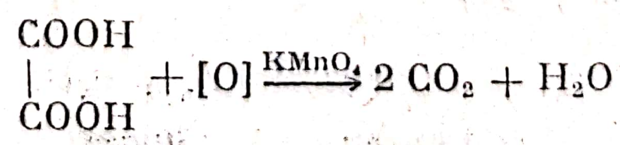






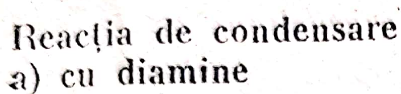
Reacția de oxidare





Degradarea acizilor grași în organism are loc prin β oxidări

$$CH_3\text{(lanț)}\overset{\beta}{}\underset{\alpha}{}-COOH \xrightarrow{-CH_2-COOH} CH_3\text{(lanț)}\overset{\beta}{}\underset{\alpha}{}-COOH \rightarrow CH_3-COOH$$



Reacția de condensare

a) cu diamine

$$n\ HO-\overset{\overset{:O:}{\|}}{C}-(CH_2)_4-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + nH_2N-(CH_2)_6-NH_2 \rightarrow$$

Acid adipic — Hexametilendiamină

$$\rightarrow H[-\overset{\overset{:O:}{\|}}{C}-(CH_2)_4-\overset{\overset{:O:}{\|}}{C}-NH-(CH_2)_6-NH-]_n OH + (2n-1)H_2O$$

Nylon 6,6

b) cu dioli

$$nHO-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_6H_4-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + nHO-CH_2-CH_2-OH \rightarrow$$

$$\rightarrow [-\overset{\overset{:O:}{\|}}{C}-C_6H_4-\overset{\overset{:O:}{\|}}{C}-\ddot{\underline{O}}-CH_2-CH_2-\ddot{\underline{O}}-]n$$

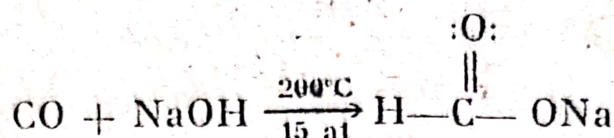
Teron

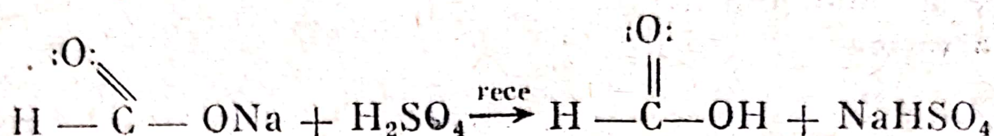
c) cu amide

$$\ddot{O}=C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}HO-C=O\\|\\CH_2\\|\\HO-C=O\end{matrix} \xrightarrow{-2H_2O} \bar{\underline{O}}=C\begin{matrix}NH-C=O\\ \quad |\\ \quad CH_2\\ \quad |\\NH-C=O\end{matrix}$$

Uree — Acid malonic — Acid barbituric (somnifer)

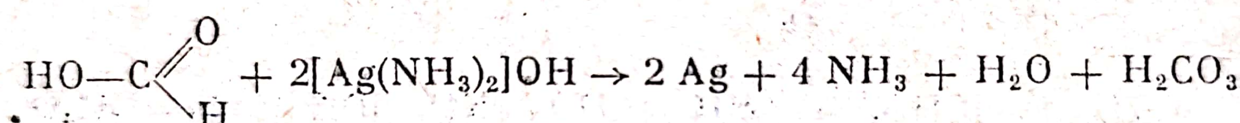
Acizi mai importanţi. Acidul formic H—COOH. A fost descoperit în furnicile roşii. Se găseşte în urzici şi în general în regnul vegetal şi animal. Se obţine industrial din formiat de Na :





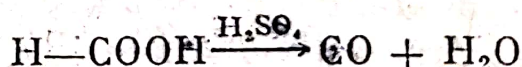
Este un lichid incolor corosiv. Prezintă cea mai mare constantă de aciditate dintre acizii monocarboxilici saturaţi.

Deoarece grupa —COOH se leagă de H poate funcţiona şi ca aldehidă prezentînd proprietăţi reducătoare :



Prin încălzire se decarboxilează :

În prezenţa H_2SO_4 concentrat se deshidratează :

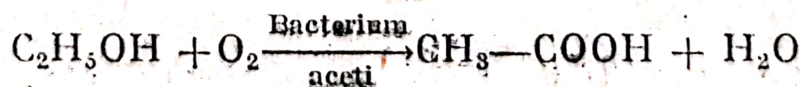


Este bactericid, de aceea se foloseşte ca dezinfectant, conservant şi la vopsirea fibrelor textile.

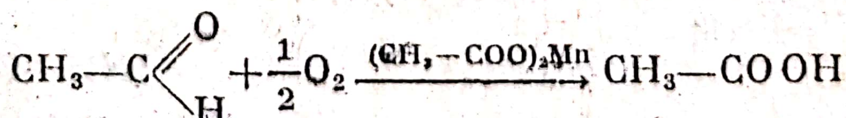
Acidul acetic CH_3—COOH. Este cunoscut din antichitate sub formă de oţet.

Se obţine industrial astfel : a) distilarea uscată a lemnului (vezi CH_3OH).

b) oxidarea enzimatică a etanolului :



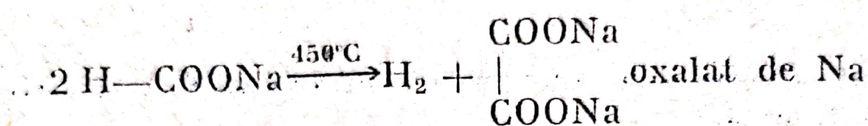
c) oxidarea aldehidei acetice :

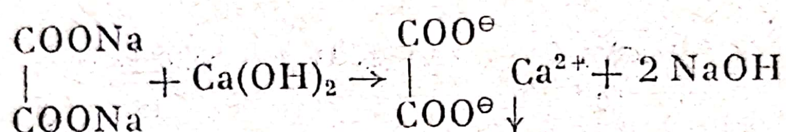


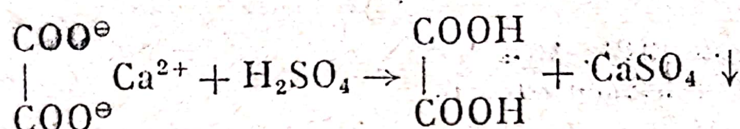
Proprietăți. Acidul acetic anhidru formează cristale la 16,5°C similare gheții, de aceea se numește acid acetic glacial. Se întrebuințează drept condiment în alimentație, la conservarea alimentelor (murături, carne, pește), la fabricarea medicamentelor, insecticide, ierbicide, în vopsitorie, la coagularea latexului de cauciuc.

Acetatul de aluminiu este mordant în vopsitorie.

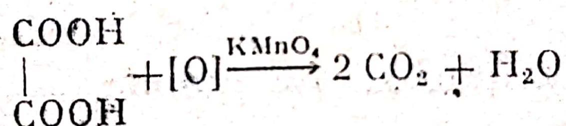
Acidul oxalic. Se obține industrial din formiat de Na:



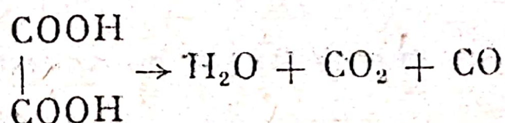




Formează cristale incolore și toxice. Este un agent reducător ca și HCOOH



Prin încălzire cu H_2SO_4 se descompune:



Sarea sa de amoniu se folosește în chimia analitică pentru recunoașterea și identificarea Ca^{2+}.

Se întrebuințează în vopsitoria textilă și în industria organică de sinteză.

Exerciții:

1. Să se calculeze gradul de ionizare al unei soluții de acid acetic 0,02 m, dacă constanta sa de ionizare este $1,8 \cdot 10^{-5}$.

Soluție:

$$K = C\alpha^2$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,02}} = \sqrt{\frac{18 \cdot 10^{-6}}{2 \cdot 10^{-2}}} = 3 \cdot 10^{-2} = 3\%$$

2. Un acid carboxilic cu masa moleculară 116 conține 41,29% C și 3,45% H. Se cere:
a) formula moleculară a acidului;
b) numărul de grupe carboxil dacă un mol de acid este neutralizat de 0,5 l NaOH 5 m;
c) formula structurală a acidului și a izomerilor lui;
d) să se indice două posibilități prin care se pot distinge izomerii săi;
e) să se arate comportarea acestei substanțe față de următorii reactivi: butadienă, antracen.

Soluție:

a), b) Împărțind compoziția procentuală a fiecărui element la masa lui atomică se obține formula brută

$$\frac{41{,}29\%\ C}{12} \qquad \frac{3{,}45\%\ H}{1} \qquad \frac{55{,}26\%\ O}{16}$$

1 C   1 H   1 O

Formula brută este CHO; $M_{CHO} = 29$.
Masa moleculară a acidului este 116.

$$(CHO)_n = 116;\ n = \frac{116}{29} = 4$$

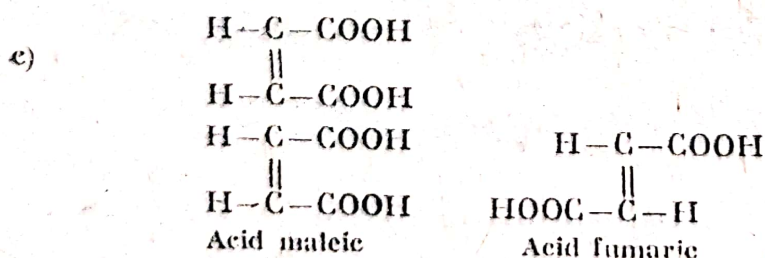
Formula moleculară va fi: $C_4H_4O_4$ 5·40 g NaOH .... 1 000 moli

x.......................... 400

$x = 80$ g NaOH = 2 moli

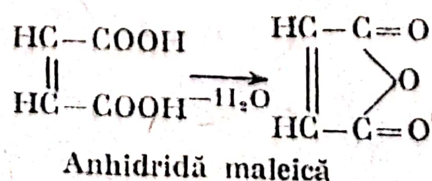
Acidul conține două grupe carboxil deoarece pentru neutralizarea unui mol de acid sînt necesari 2 moli NaOH.

c)



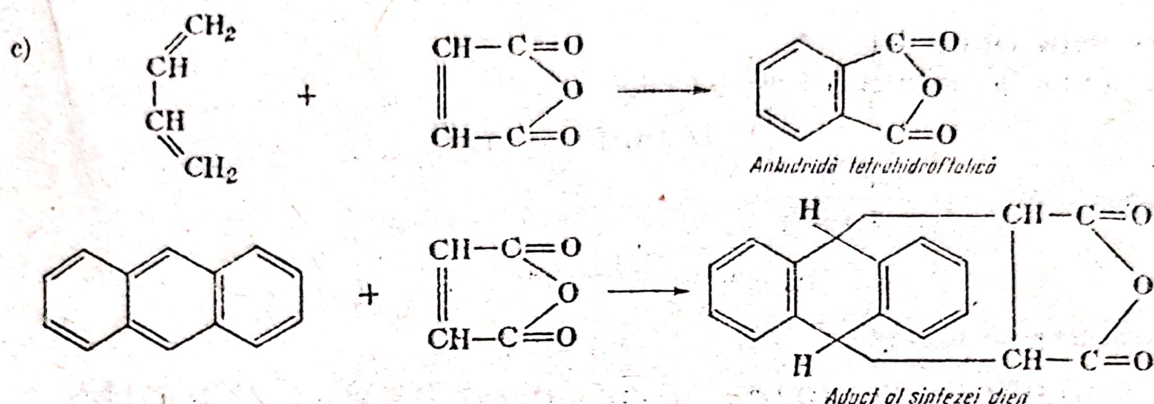
Acid maleic   Acid fumaric

d) Acidul maleic formează anhidridă, acidul fumaric nu:



Anhidridă maleică

Prin determinarea dipolmomentului se constată că acidul maleic are dipolmomentul mult mai mare decît izomerul său *trans*:



Anhidridă tetrahidroftalică

Aduct al sintezei dien

3. O substanță organică furnizează la analiză elementară următoarele rezultate: 1,065 g substanță, prin combustie conduce la 1,018 g CO_2 și 0,415 g H_2O.

Substanța conține și oxigen și acesta este dozat prin transformarea sa cantitativă în apă; astfel 1,214 g substanță dau 0,946 g apă.

a) Să se determine din aceste date formula de structură a substanței analizate, dacă $M = 46$.

b) Să se scrie structura altor substanțe organice cu aceeași masă moleculară.

Soluție:

a) Masa C, O și H conținute în 1,065 g substanță este:

$$m_C = \frac{1,018 \cdot 12}{44} = 0,278 \text{ g}; \quad m_H = \frac{0,415 \cdot 2}{18} = 0,0461 \text{ g}$$

$$m_O = \frac{0,946 \cdot 16}{18} \cdot \frac{1.065}{1,214} = 0,737 \text{ g}.$$

Suma maselor: $m_C + m_H + m_O = 1,0611$ g arată că substanța nu conține decît C, H și O.

Dacă se consideră formula $C_xH_yO_z$ se poate scrie:

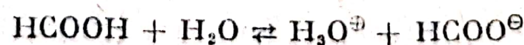
$$\frac{278}{12x} = \frac{46,1}{y} = \frac{737}{16z} \text{ sau } \frac{23,2}{x} = \frac{46,1}{y} = \frac{46,1}{z}$$ de unde x, y, z sînt proporționale cu 1:2:2,

deci formula brută moleculară este CH_2O_2 ($M = 46$), iar formula de structură $H-C\langle{}^{O}_{OH}$

b) CH_3-O-CH_3; CH_3-CH_2-OH

4. Să se calculeze *p*H-ul unei soluții 1N de HCOOH cunoscînd constanta de aciditate $K_a = 2 \cdot 10^{-4}$.

Soluție:



$$HCOOH + H_2O \rightleftarrows H_3O^{\oplus} + HCOO^{\ominus}$$

$$K_a = \frac{[H_3O^{\oplus}][HCOO^{\ominus}]}{[HCOOH]}$$

dar $[H_3O^{\oplus}] = [HCOO^{\ominus}]$; $K_a = \dfrac{[H_3O^{\oplus}]^2}{[HCOOH]}$

concentrația inițială este 1 N ;
concentrația în HCOOH neionizat va fi :

$$HCOOH = 1 - H_3O^{\oplus}$$

de unde : $K_a = \dfrac{[H_3O^{\oplus}]^2}{1 - [H_3O^{\oplus}]}$

$$[H_3O^{\oplus}]^2 + K_a\,[H_3O^{\oplus}] - K_a = 0$$

Înlocuind pe K_a avem :

$$[H_3O^{\oplus}]^2 + 2\cdot10^{-4}\cdot[H_3O^{\oplus}] - 2\cdot10^{-4} = 0 \Rightarrow [H_3O^{\oplus}] \text{ și } pH = -\log[H_3O^{\oplus}]$$

5.* Un amestec de acid formic și acid oxalic se tratează cu 100 g H_2SO_4 95% rezultînd 67,2 l gaze cu densitatea 1,464 g/l.

Se cere :

a) Raportul molar al acizilor supuși reacției ;

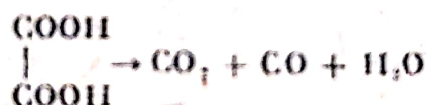
b) Compoziția procentuală a amestecului de acizi ce cîntărește 454 g.

c) Concentrația finală a acidului sulfuric.

Soluție :

a)

$$HCOOH \rightarrow CO + H_2O$$



$$\begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix} \rightarrow CO_2 + CO + H_2O$$

Se notează : x% CO și y% CO_2

$$x + y = 100$$

$$1,464 = \frac{28x + 44y}{100\ 22,4} \quad x = 70\% \quad y = 30\%$$

$$V_{CO} = \frac{67,2\cdot70}{100} = 47,04\ l; \quad V_{CO_2} = \frac{67,2\cdot30}{100} = 20,16\ l$$

$$\text{moli } HCOOH = \frac{47,04 - 20,16}{22,4} = 1,2$$

$$\text{moli } \begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix} = \frac{20,16}{22,4} = 0,9$$

$$\frac{\text{moli } \begin{matrix}COOH\\|\\COOH.\end{matrix}}{\text{moli } HCOOH} = \frac{0,9}{1,2} = \frac{9}{12} = \frac{3}{4}.$$

---

* Olimpiadă

b) $M_{HCOOH} = 46$; $\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} = 90$

$$HCOOH = \frac{100 \cdot 4 \cdot 46}{454} = 55\%$$

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} = \frac{100 \cdot 3 \cdot 90}{454} = 45\%$$

c) m_{H_2O} (degajată) $= 18 \dfrac{20,16 + 26,88}{22,4} = 37,8$ g

$$m_{H_2SO_4} = \frac{100 \cdot 95}{100} = 95 \text{ g}$$

$$m_{totală} = 137,8 \text{ g}.$$

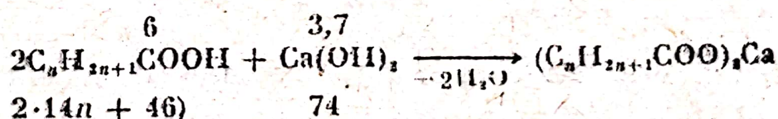
$$H_2SO_4 \text{ final} = \frac{95}{137,8} \cdot 100 = 69\%.$$

6. 6 g acid organic saturat sînt neutralizate total de 100 ml 1 N de $Ca(OH)_2$.

Se cere:

a) Să se stabilească formula acidului.

Soluţie:



$$\underset{2 \cdot 14n + 46)}{\overset{6}{2C_nH_{2n+1}COOH}} + \underset{74}{\overset{3,7}{Ca(OH)_2}} \xrightarrow[-2H_2O]{} (C_nH_{2n+1}COO)_2Ca$$

100 ml, 1 N de $Ca(OH)_2$ conţin 3,7 g

$$M_{acid} = 14n + 46$$

$$2M = \frac{74 \cdot 6}{3,7} = M = 60.$$

Deci $14n + 46 = 60$, unde $n = 1$. Acidul va fi: CH_3-COOH.

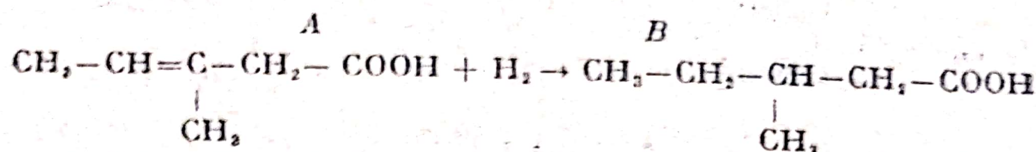
7. Compusul A, $C_6H_{10}O_3$, este solubil în soluţia de NaOH. Poate fi hidrogenat la B, $C_6H_{12}O_3$. La ozonoliza lui A formează C şi D. C reacţionează cu azotatul de argint amoniacal. D nu reacţionează cu azotatul de argint, dar reacţionează cu fenilhidrazina.

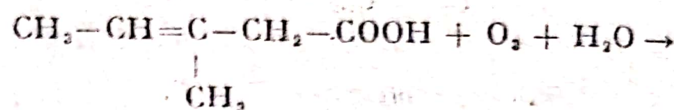
Stabiliţi o structură la alegere a compuşilor A, B, C şi D.

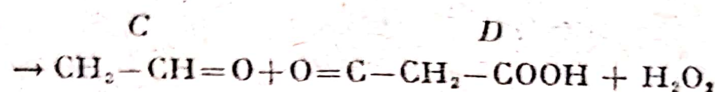
Soluţie:

Din datele problemei rezultă că compusul A este un acid nesaturat, care prin oxidare cu ozon şi hidroliza ozonidei formate, formează o aldehidă şi un acid cetonic.

Una din structuri posibile este:

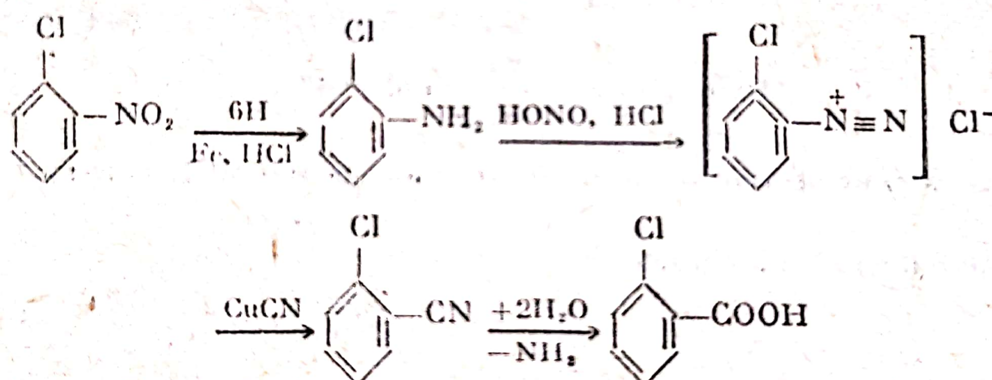




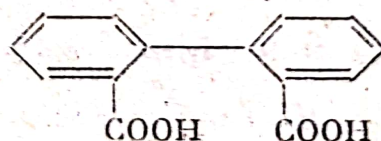


8. Să se scrie reacţiile de preparare ale acidului *o*-clorbenzoic pornind de la *o*-nitroclorbenzen.

Soluţie:

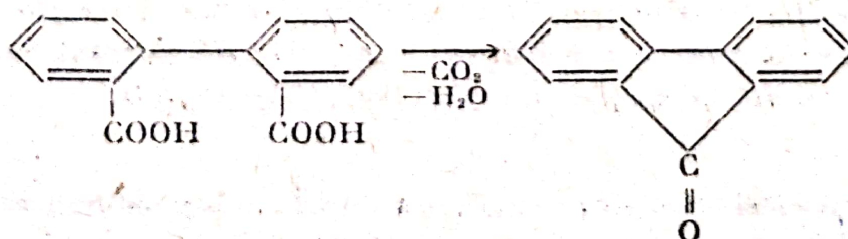


9. Ce produs rezultă prin încălzirea acidului sau sării sale de calciu?



Soluţie:

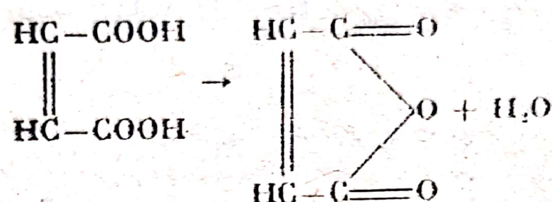
Acidul conţine două grupe carboxil legate asemănător acidului adipic, deci se va compara la încălzire asemănător lui, formînd o cetonă ciclică:



10. Cum se poate separa acidul fumaric dintr-un amestec de acid fumaric și acid maleic ?

Soluție :

La încălzire peste punctul de topire :



Prin tratarea cu NaOH acidul fumaric se dizolvă, anhidrida maleică rămînînd precipitată.

11. Să se determine concentrația ionilor de $HO^{\ominus}$ într-o soluție 0,001 m de acid acetic care este ionizată în proporție de 12%.

Soluție :

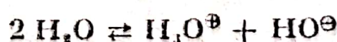
Potrivit legii diluției a lui Ostwald, concentrația fiecărui ion rezultat prin ionizare este: αC, deci $[H_3O^{\oplus}] = [CH_3-COO^{\ominus}] = \alpha C$

$$C = 0{,}001$$

$$\alpha = 0{,}12$$

Înlocuind în expresia : $[H_3O^{\oplus}] = \alpha C$ se obține $0{,}12 \cdot 0{,}001 = 1{,}2 \cdot 10^{-4}$ moli/l.

Din relația produsului ionic al apei se calculează concentrația ionilor de $HO^{\ominus}$ pentru aceeași soluție :



$$2\,H_2O \rightleftarrows H_3O^{\oplus} + HO^{\ominus}$$

$$K = [H_3O^{\oplus}]\,[HO^{\ominus}] = 10^{-14}\;;\; [HO^{\ominus}] = \frac{K}{[H_3O^{\oplus}]}$$

Prin înlocuire se obține :

$$[H\overset{\ominus}{O}] = \frac{10^{-14}}{1{,}2 \cdot 10^{-4}} = 0{,}83 \cdot 10^{-10} = 8{,}3\,10^{-11} \text{ moli/l}$$

12. Indicați reacțiile prin intermediul cărora se obține acidul 2-metilbutanoic din propionaldehidă.

Soluție:

$$CH_3-CH_2-CH=O \rightarrow CH_3-CH_2-\underset{}{\overset{\overset{OMgCl}{|}}{CH}}-CH_3 \xrightarrow[MgClOH]{H_2O} CH_3-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$$

$$CH_3-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{HBr} CH_3-CH_2-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-CH_3 \xrightarrow{Mg} CH_3-CH_2-\underset{\underset{MgBr}{|}}{CH}-CH_3$$

$$CH_3-CH_2-\underset{\underset{MgBr}{|}}{CH}-CH_3 + CO_2 \rightarrow CH_3-CH_2-\underset{\underset{COOMgBr}{|}}{CH}-CH_3 \xrightarrow{+H_2O}$$

$$\rightarrow CH_3-CH_2-\underset{\underset{COOH}{|}}{CH}-CH_3 + MgBrOH$$

13. Prin hidroliza cantitativă a 4,9 g de anhidridă a unui acid dicarboxilic se obține o soluție care este neutralizată cu 40 g soluție 10% NaOH.

Să se arate despre ce anhidridă este vorba și să se propună o metodă pentru obținerea ei folosind ca materie primă acetilena.

Soluție :

$$\underset{M}{\overset{4,9}{R\left\langle\begin{matrix} C=O \\ \rangle O \\ C=O \end{matrix}\right.}} + HOH \rightarrow R\left\langle\begin{matrix} COOH \\ \\ COOH \end{matrix}\right. + \underset{240}{\overset{4g}{2NaOH}} \rightarrow$$

$$\rightarrow R\left\langle\begin{matrix} COONa \\ \\ COONa \end{matrix}\right. + 2H_2O\,;\ M = \frac{2\cdot 40\cdot 4,9}{4} = 98$$

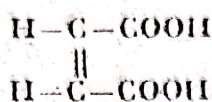
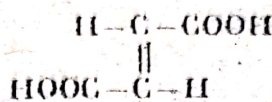
$98 - (28 \times 2 + 16) = 26\,;\ R = 26\,;\ C_nH_{2n} - 2 = 26\,;\ 14n = 28\,;\ n = 2$

$$\begin{matrix} HC-C=O \\ \| \quad\quad \rangle O \\ HC-C=O \end{matrix}$$ Anhidridă maleică

$$3\,C_2H_2 \rightarrow C_6H_6 \text{ (benzen)}$$

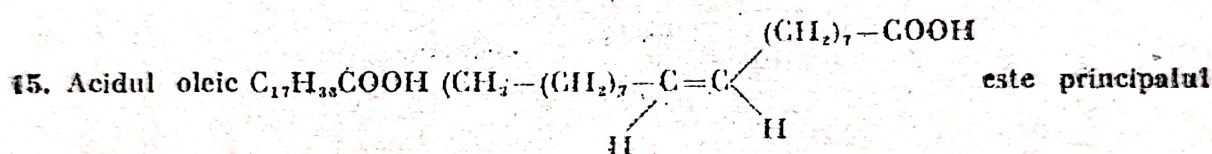
$$C_6H_6 + \frac{3}{2}O_2 \xrightarrow[-H_2O]{V_2O_5} O=C_6H_4=O \text{ (p-benzochinonă)} + 3O_2 \xrightarrow{-2CO_2} \begin{matrix} CH-COOH \\ \| \\ CH-COOH \end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix} CH-C=O \\ \| \quad\quad \rangle O \\ CH-C=O \end{matrix}$$

14. Să se explice de ce punctele de fierbere ale acidului maleic şi fumaric sînt mult diferite:

Soluţie:

În cazul izomerului *cis* (acid maleic) se pot forma legături de H preferenţial între grupele carboxil ale aceleeaşi molecule. Deci gradul de asociaţie moleculară va fi redus. În cazul acidului fumaric *(trans)* legătura de H intermoleculară este steric imposibilă deci moleculele sînt asociate mai multe între ele prin legături de H intermoleculare şi p.f. creşte faţă de izomerul *cis*.



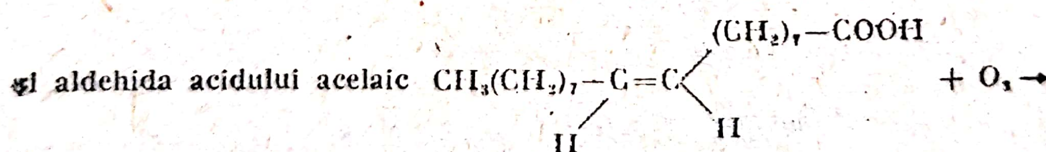
15. Acidul oleic $C_{17}H_{33}COOH$ ($CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$) este principalul acid gras nesaturat care intră în constituţia grăsimilor naturale ca ester al glicerinei. Este un lichid incolor şi inodor (p.t. = 16°C).

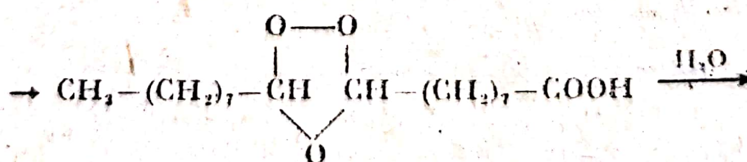
Să se propună două metode prin care se poate determina constituţia acestui acid.

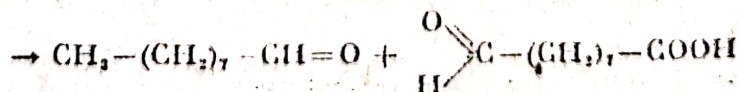
Soluţie:

Prin reducerea catalitică se obţine acidul stearic, în care gruparea COOH este legată de o catenă liniară formată din 17 atomi de carbon.

Prin ozonizare şi analiza produşilor obţinuţi în urma hidrolizei ozonidei s-a dedus că dubla legătură se găseşte între C9 şi C10 deoarece în final rezultă aldehida pelargonică şi aldehida acidului acelaic





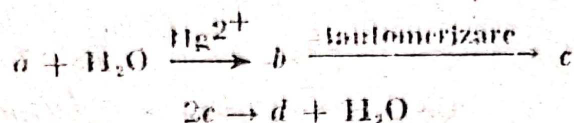


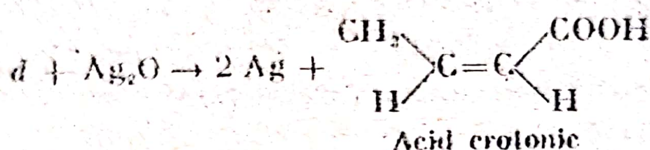
16. Să se propună cîteva metode de separare a izomerilor *cis-trans* dintr-un amestec,

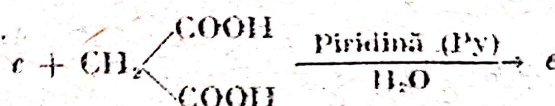
Soluţie :

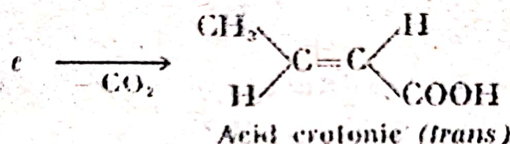
— distilare ;
— extracţie cu solvenţi selectivi datorită solibilităţii diferite ;
— cristalizare fracţionată ;
— cromatografia de absorbţie.

Arătaţi care sînt substanţele *a*, *b*, *c*, *d*, *e* din schema următoare :



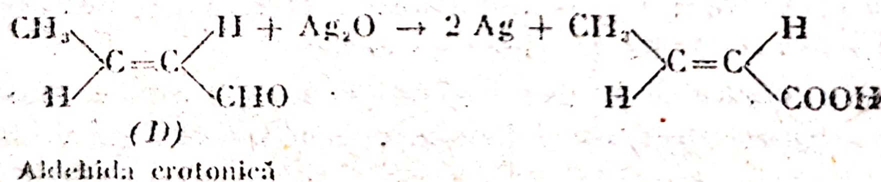




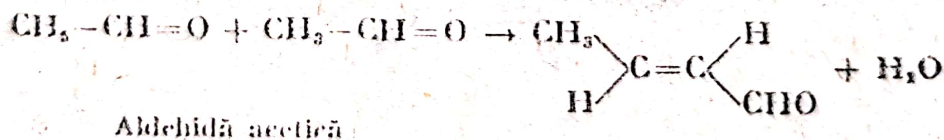


Soluţie :

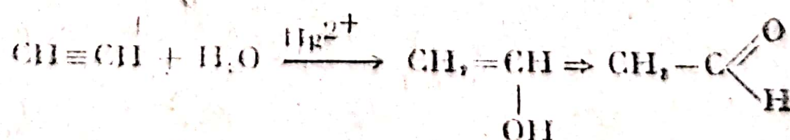
Se determină substanţa *d* care conţine patru atomi de carbon :



Se determină substanţa *C* din reacţia :

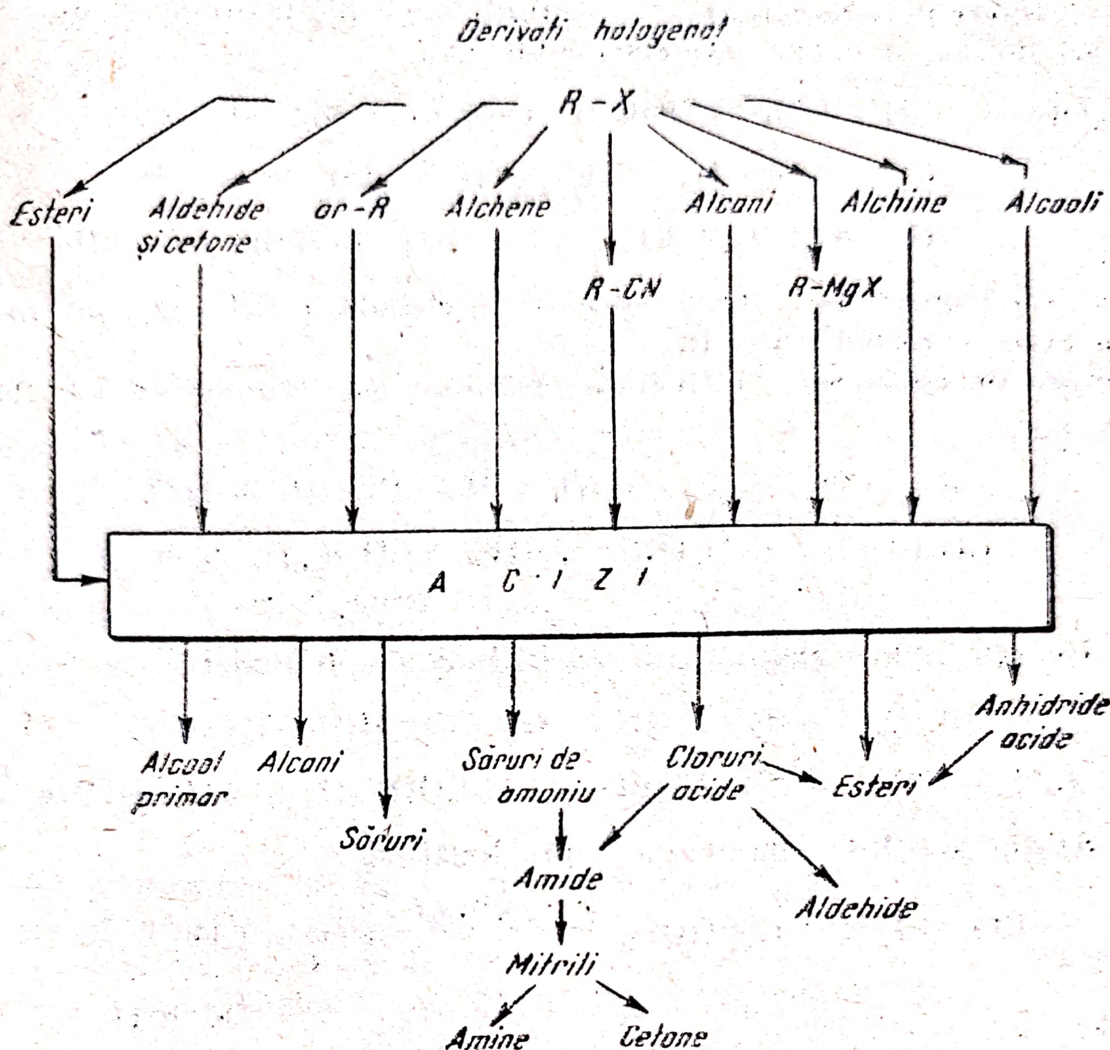


Substanţa *a* este acetilena :



18. Se dă schema alăturată şi se cer următoarele :

a) Să se scrie şi să se explice ecuaţiile reacţiilor chimice cum şi utilizările practice şi industriale ale transformărilor din schema program :



3.7. ESTERI AI ACIZILOR CARBOXILICI $(R{-}\overset{\ddot{O}:}{\overset{\|}{C}}{-}OR')$

1. **Definiţie.** Esterii sînt substanţe organice care se obţin teoretic prin substituţia atomului de hidrogen al grupei carboxil (—COOH) dintr-un acid cu un radical organic. De aceea, se citesc ca săruri ale acizilor organici. Exemplu : acetat de etil (CH_3—COO_2H_5) sau ester etilic al acidului acetic.

Clasificare. După origine pot fi : naturali şi sintetici.

Izomerie. a) de funcţiune cu acizii. Exemplu : pentru $C_2H_4O_2$ avem CH_3—COOH acid acetic ; H—$COOCH_3$ formiat de metil.

b) Izomeri de compensaţie: Substanţe care apar în urma unor modificări făcute în cadrul aceleiaşi molecule.

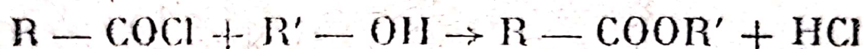
Exemplu: $CH_3—CH_2—COOC_2H_5$ Propionat de etil

$CH_3—COOCH_2—CH_2—CH_3$ Acetat de propil

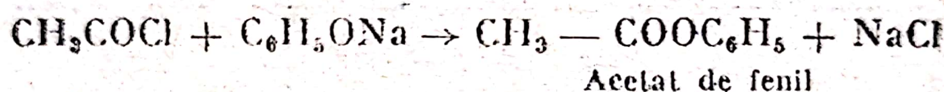
$H—COOCH_2—CH_2—CH_2—CH_3$ Formiat de butil

Cei trei izomeri au aceeaşi formulă moleculară $C_5H_{10}O_2$ dar provin de la acizi şi alcooli diferiţi.

Metode de obţinere: 1) Reacţia alcoolilor sau fenoxizilor cu cloruri acide:



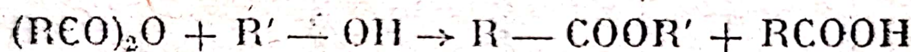
$$R — COCl + R' — OH \rightarrow R — COOR' + HCl$$



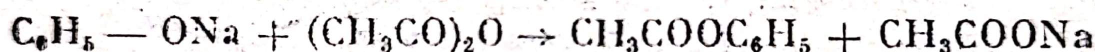
$$CH_3COCl + C_6H_5ONa \rightarrow CH_3 — COOC_6H_5 + NaCl$$

Acetat de fenil

2) Reacţia anhidridelor acide cu alcooli sau fenoxizi:

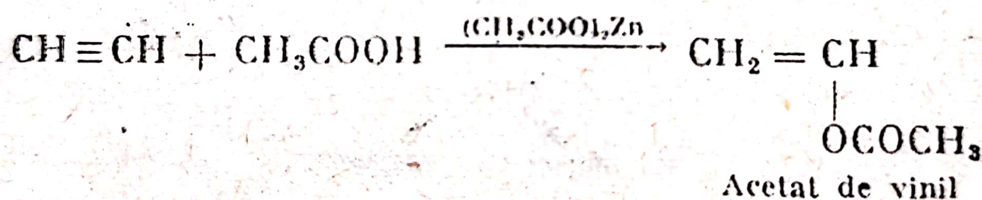


$$(RCO)_2O + R' — OH \rightarrow R — COOR' + RCOOH$$



$$C_6H_5 — ONa + (CH_3CO)_2O \rightarrow CH_3COOC_6H_5 + CH_3COONa$$

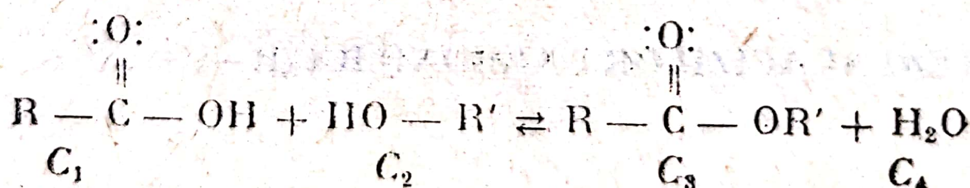
3) Adiţia acizilor organici la tripla legătură:



$$CH \equiv CH + CH_3COOH \xrightarrow{(CH_3COO)_2Zn} CH_2 = CH(OCOCH_3)$$

Acetat de vinil

4) Reacţie de esterificare directă a unui acid cu un alcool prin eliminare de apă:



$$\underset{C_1}{R — \overset{:O:}{\overset{\|}{C}} — OH} + \underset{C_2}{HO — R'} \rightleftarrows \underset{C_3}{R — \overset{:O:}{\overset{\|}{C}} — OR'} + \underset{C_4}{H_2O}$$

Reacţia de esterificare este reversibilă. Ea nu decurge cantitativ de la stînga la dreapta, ci se opreşte atunci cînd se atinge echilibrul chimic dintre cele patru substanţe prezente în amestec.

Viteza unei reacţii este proporţională cu concentraţia reactanţilor care se consumă în unitatea de timp:

$$V = K_1[R — COOH][R' — OH]$$
$$V = K_2[R — COOR'][H_2O]$$

K_1, K_2 sînt constante de viteză

La început viteza reacției directe este mare, dar scade pe măsură ce apar produși și crește viteza reacției inverse.

La echilibru cele două viteze de reacție sînt egale $V_1 = V_2$ înseamnă că expresiile lor vor fi egale :

$$K_1[R - COOH][R' - OH] = K_2[R - COOR'][H_2O]$$

Separînd termenii avem :

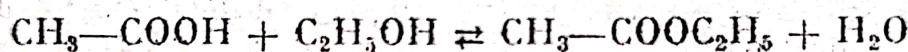
$$\frac{K_1}{K_2} = K = \frac{[R-COOR'][H_2O]}{[R-COOH][R'-OH]}$$

Deci reacția de esterificare fiind o reacție de echilibru dinamic respectă legea acțiunii maselor ce se enunță :

Produsul concentrației produșilor de reacție raportat la produsul concentrației reactanților este constant.

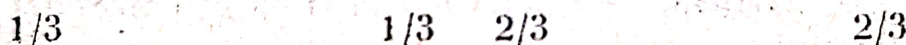
Constanta de echilibru K, variază puțin cu temperatura.

La esterificarea acidului acetic cu etanolul, K este măsurată la 25°C.



$$CH_3-COOH + C_2H_5OH \rightleftarrows CH_3-COOC_2H_5 + H_2O$$

Acetat de etil



1/3 1/3 2/3 2/3

Dacă se pornește de la un mol acid și un mol alcool și se păstrează amestecul pînă se atinge echilibrul se găsește această compoziție și invers, dacă se pornește de la un mol ester și un mol apă echilibrul se atinge cînd se obține 1/3 acid, 1/3 alcool, 2/3 ester și 2/3 apă, de unde :

$$K = \frac{2/3\ 2/3}{1/3\ 1/3} = 4$$

La baza tuturor reacțiilor chimice stă teoria ciocnirilor. Faptul că reacțiile chimice au o viteză oarecare măsurabilă, conduce la ideea că nu toate moleculele care se ciocnesc dau naștere la produși.

Din toate ciocnirile posibile eficace sînt cîteva și anume acele ciocniri între molecule ce posedă un surplus de energie față de restul moleculelor din sistem, numită energie de activare.

Factorii care influențează această reacție de echilibru sînt :

— temperatura ridicată care are dublu efect : mărește viteza raecție, deoarece la temperatură ridicată va crește numărul de ciocniri eficace, și deplasează echilibrul la dreapta, reacția de esterificare fiind o reacție endotermă ;

— creșterea concentrației în acid sau alcool va deplasa echilibrul la dreapta conform principiului lui Le Chatelier care se enunță :

Dacă asupra unui sistem aflat în echilibru se aplică o constringere, echilibrul se deplasează în direcția în care constringerea este diminuată.

Dacă se notează concentrațiile molare ale substanțelor aflate la echilibru cu C_1, C_2, C_3, C_4 :

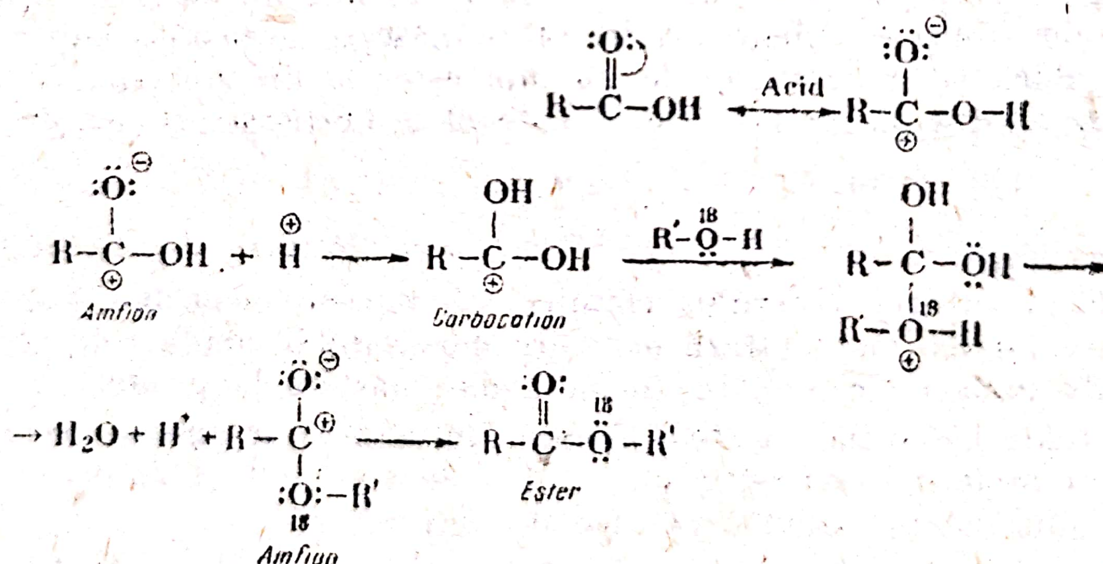
$$K = \frac{C_3\ C_4}{C_1\ C_2} \quad \text{de unde} \quad C_3 = \frac{K\ C_1\ C_2}{C_4}$$

dacă $C_4 \to 0$
atunci $C_3 \to \infty$.

Deci o altă cale de a deplasa echilibrul la dreapta o constituie îndepărtarea apei din sistem prin distilarea esterului format dacă are temperatura de fierbere mai mare față de apă. Reacția de esterificare este foarte lentă, dar ea poate fi accelerată prin adăugare de acid mineral tare drept catalizator.

Rolul catalizatorului este de a mări viteza de reacție (micșorează energia de activare) aducînd reactanții la echilibru dar nu deplasează echilibrul la dreapta.

Catalizatorul participă la reacție dar la sfîrșitul procesului se reface, după mecanismul :



În cazul esterificării la eliminarea apei, hidroxilul provine de la acid și protonul de la alcool.

Reacția inversă esterificării este reacția de hidroliză sau de saponificare.

Pentru a deplasa echilibrul reacției de saponificare la stînga trebuie să mărim concentrația în apă.

Proprietăți fizice. Esterii acizilor monocarboxilici inferiori cu alcooli inferiori sînt substanțe lichide incolore cu miros plăcut. Unii dintre ei se folosesc ca esențe de fructe.

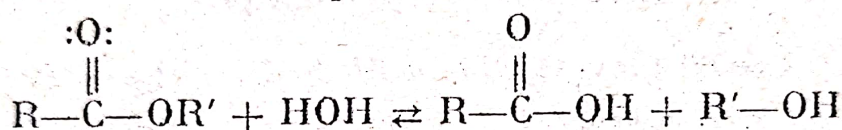
Au punctele de fierbere mai scăzute față de acizii și alcoolii din care provin deoarece nu prezintă asociații moleculare prin legături de hidrogen.

Sînt insolubili în apă, solubili în alcooli, eteri și hidrocarburi.

Unii dintre ei cum ar fi acetatul de butil $CH_3—COOC_4H_9$ se folosesc ca solvenți în industria de lacuri și vopsele.

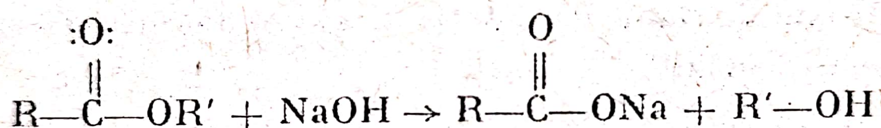
Proprietăți chimice

1. **Reacția de hidroliză** sau de saponificare este reacția inversă esterificării. În mediu acid reacția este reversibilă. De aceea pentru deplasarea echilibrului la dreapta se mărește concentrația apei :



$$R—\overset{\overset{:O:}{\|}}{C}—OR' + HOH \rightleftarrows R—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OH + R'—OH$$

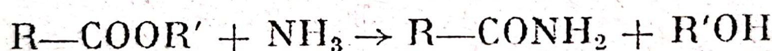
În mediu bazic reacția este totală deoarece rezultă sarea metalului alcalin ce conține în soluție ioni care nu pot desface o legătură covalentă mai tare din alcool :



$$R—\overset{\overset{:O:}{\|}}{C}—OR' + NaOH \rightarrow R—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—ONa + R'—OH$$

Reacția se aplică la obținerea alcoolilor.

2. **Reacția esterilor cu amoniacul** se folosește la obținerea amidelor :

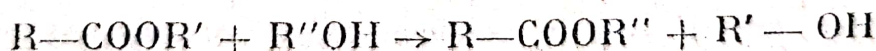


$$R—COOR' + NH_3 \rightarrow R—CONH_2 + R'OH$$

3. **Reacția de reducere :**

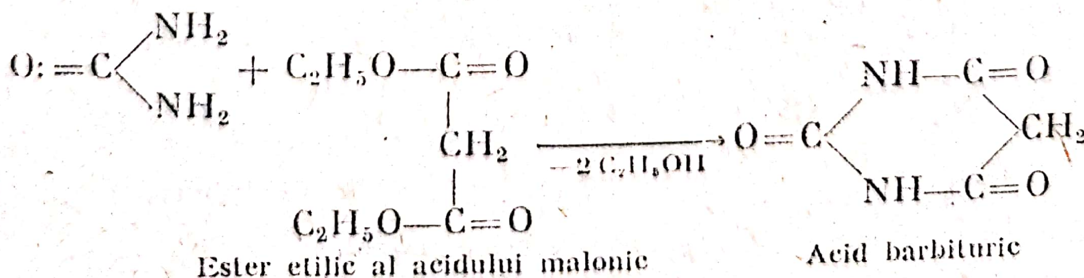
$$R—COOR' + 2\,H_2 \rightarrow R—CH_2OH + R'—OH$$

4. **Reacția de transesterificare :**



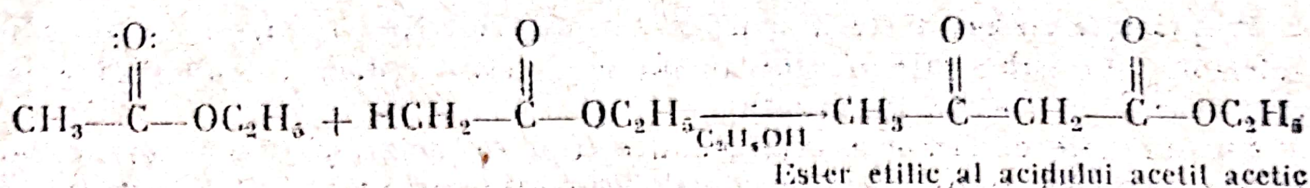
$$R—COOR' + R''OH \rightarrow R—COOR'' + R'—OH$$

Reacții de condensare :



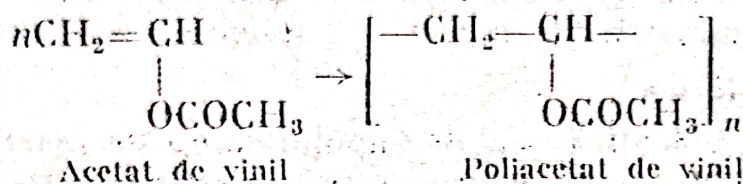
Ester etilic al acidului malonic

Acid barbituric



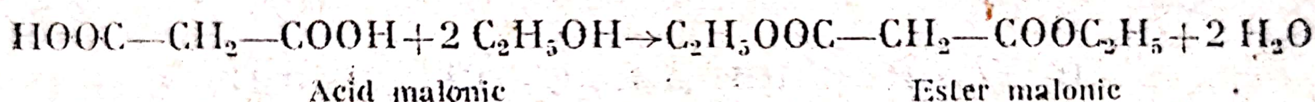
Ester etilic al acidului acetil acetic

Reacția de polimerizare :



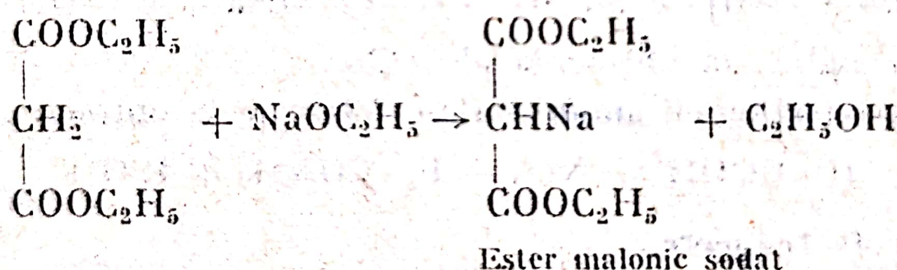
Acetat de vinil — Poliacetat de vinil

Esterul malonic se obține din acidul malonic prin esterificare cu etanol :



Acid malonic — Ester malonic

Grupa CH_2 din esterul malonic, legată de două grupe carboxil esterificate, se bucură de o reactivitate neobișnuită și anume este slab acidă. Tratat cu alcoxid de sodiu, în soluție de alcool anhidru, esterul malonic dă o combinație sodată :

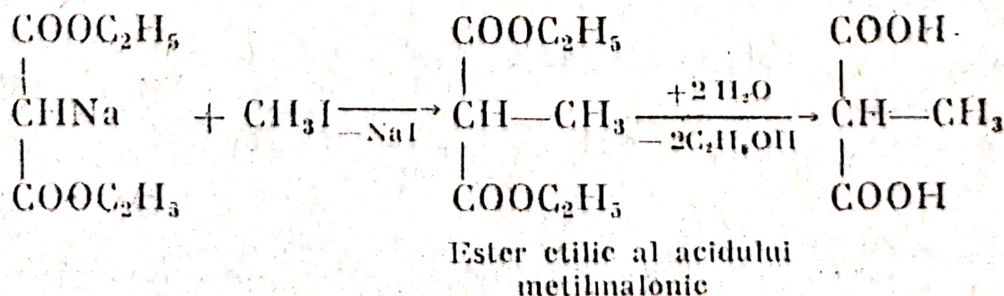


Ester malonic sodat

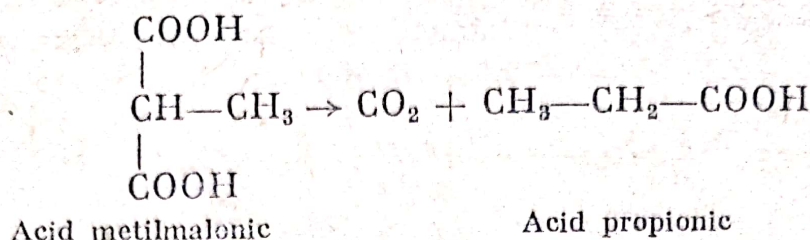
Esterul malonic sodat reacționează cu derivați halogenați reactivi formînd esteri malonici substituiți.

Prin hidroliză aceștia trec în acizii malonici corespunzători, care prin încălzire se decarboxilează ușor, întocmai ca acidul malonic.

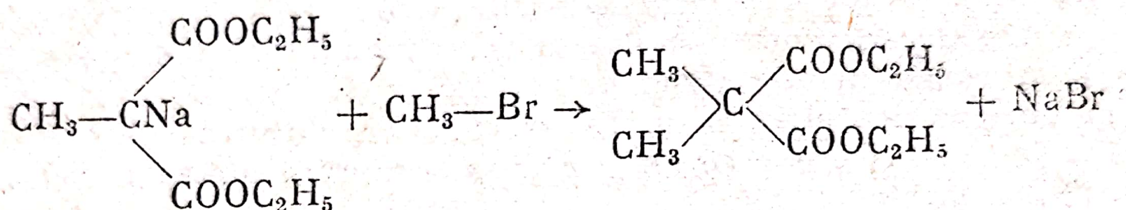
Se obține astfel un acid monocarboxilic superior :



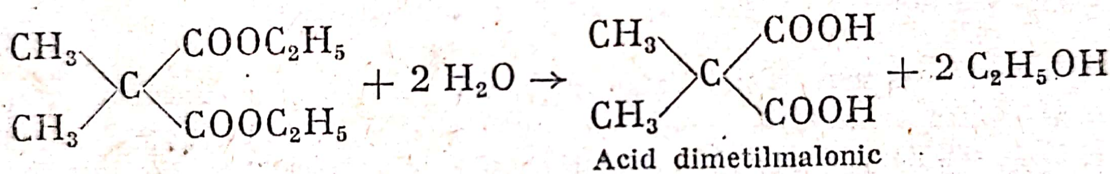
Ester etilic al acidului metilmalonic

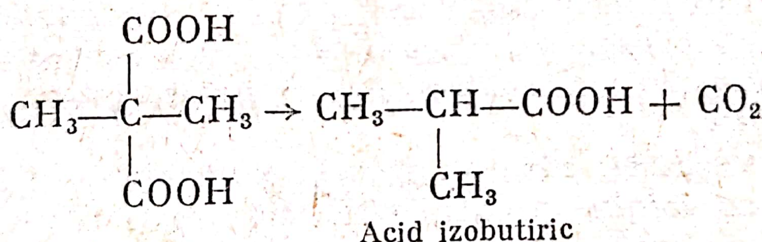


Esterul metilmalonic mai posedă un atom de hidrogen legat la carbon şi poate, de asemenea, forma o combinaţie sodată. La rîndul ei această combinaţie sodată poate reacţiona cu un compus halogenat reactiv :



Prin hidroliza acestui ester dimetilmalonic se obţine acidul dimetilmalonic, care prin decarboxilare la încălzire trece în acid izobutiric





3.7.1. Ceruri

Cerurile sînt esteri naturali ai acizilor superiori monocarboxilici cu alcooli primari superiori. În general sînt amestecuri din aceşti esteri cu cantităţi variabile de acizi, alcooli liberi şi alcani. De obicei, însoţesc grăsimile în natură.

După provenienţă se împart în ceruri vegetale, animale şi minerale. În tehnică interes prezintă deosebit cîteva.

Ceara de albine, care este un amestec de esteri (acizii şi alcoolii care-i formează conţin C_{24}—C_{34}). Este insolubilă în apă şi alcool la rece. Se întrebuinţează la fabricarea lumînărilor (combinată cu stearină) a fagurilor artificiali şi în cosmetică.

Lanolina. Ceara separată din grăsimea de pe lîna de oaie și spermanțetul obținut din uleiul unui mamifer marin (cașalotul) se folosesc în cosmetică și farmacie.

Ceara montană izolată din anumiți cărbuni bruni în stare pură este o masă albă ce se întrebuințează ca material electroizolant, la impregnarea hîrtiei și la fabricarea unor vopsele speciale.

3.7.2. Grăsimi

Definiție. Grăsimile sînt amestecuri de esteri simpli sau micști ai glicerinei cu acizi grași saturați sau nesaturați.

În compoziția grăsimilor se găsesc acizi monocarboxilici cu catenă normală și număr par de atomi de carbon. Niciodată o grăsime naturală nu conține un singur acid. Întotdeauna se obține la hidroliză un amestec de acizi în proporții diferite. Așa se explică marea varietate a grăsimilor naturale.

Dintre acizii grași saturați sau nesaturați cel mai răspîndit în grăsimi este acidul oleic $CH_3(CH_2)_7—CH{=}CH—(CH_2)_7—COOH$, urmează apoi acidul palmitic $CH_3(CH_2)_{14}—COOH$, acidul stearic $CH_3—(CH_2)_{16}—COOH$.

În unt se găsesc acizi cu molecule mai mici, acidul butiric $CH_3—CH_2—CH_2—COOH$, acidul capronic $CH_3(CH_2)_4—COOH$, acidul caprilic $CH_3—(CH_2)_6—COOH$, acidul caprinic $CH_3(CH_2)_8—COOH$.

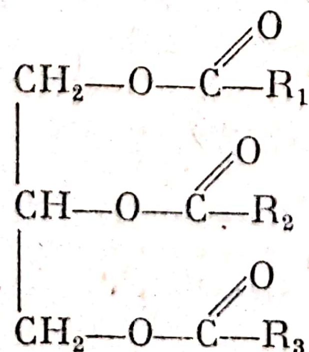
Grăsimile în care predomină acizii saturați sînt solide la temperatura camerei, de exemplu, seul de vită (bogată în acid stearic și palmitic) și untura de porc care conține alături de cei doi acizi un procent mare de acid oleic.

În grăsimile vegetale, numite uleiuri, predomină acizii nesaturați. Uleiul de măsline conține pînă la 80% acid oleic. Uleiul de floarea soarelui conține pe lîngă acid oleic și alți acizi nesaturați cu două sau trei legături ca:

acid linolic $CH_3-(CH_2)_4-CH{=}CH-CH_2-CH{=}CH-(CH_2)_7-COOH$,

acid linolenic $CH_3—CH_2—CH{=}CH—CH_2—CH{=}CH—CH_2—CH{=}CH—(CH_2)_7—COOH$.

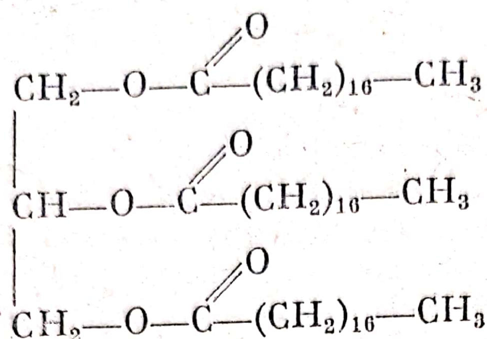
Formula generală a unei gliceride este:



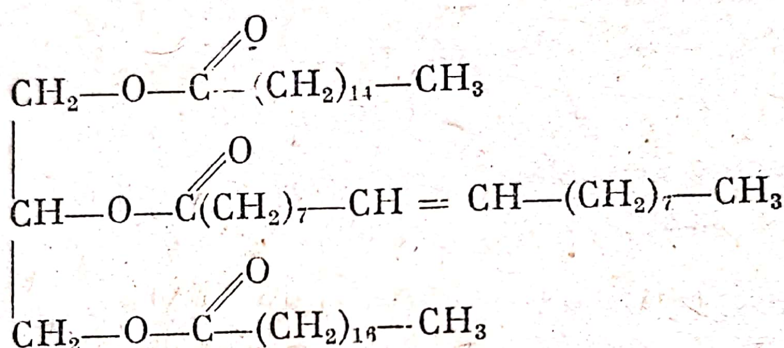
unde $R_1 = R_2 = R_3$

sau $R_1 \neq R_2 \neq R_3$

Exemplu :

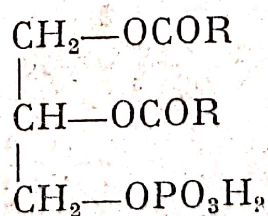


Tristerină (trigliceridă simplă)



Palmito-oleo-stearină (trigliceridă mixtă)

Acizii fosfatidici ce sînt vehicule pentru diferite substanţe în organism conţin o grupă OH a glicerinei esterificată cu acid fosforic :



Clasificare :

a) după origine pot fi : vegetale şi animale ;

b) după consistenţă pot fi : solide, semisolide şi lichide ;

c) după rolul fiziologic, lipidele din organism se împart în : lipide de constituţie şi lipide de depozit (sau de rezervă). Lipidele de constituţie se află aproape în toate celulele. Din punct de vedere chimic sînt lipide complexe (mai ales fosfolipide). Constituţia lor chimică este

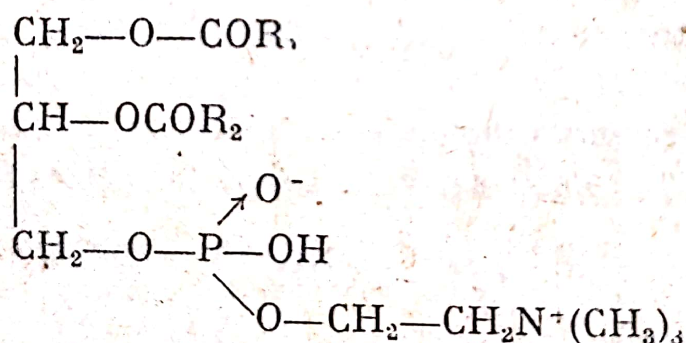
specifică în raport cu felul celulelor, cît și în raport cu specia. Lipidele de depozit se află în țesuturile adipoase subcutanate și în țesuturile adipoase periviscerale.

Constituția lor chimică cît și cantitatea depusă sînt în raport cu genul alimentației. Merită să fie menționat faptul că lipidele se pot sintetiza în organism și nu trebuie să fie procurate în mod obligatoriu din rație. Excepție fac numai acizii nesaturați indispensabili : acidul linoleic, linolenic, acidul arahidonic, considerați vitamina F pe care organismul nu-i poate sintetiza și care trebuie să fie cuprinși în rație. Lipidele din rație sînt în cea mai mare parte trigliceride și în mai mică măsură steride și fosfolipide. Steridele sînt esteri ai colesterolului cu acizi grași, fosfatidele sînt lipide ce dau la hidroliză glicerină, acizi grași, H_3PO_4 și un aminoalcool $[HO—CH_2—CH_2N(CH_3)_3]^+HO^-$ (colină) și $HO—CH_2—CH_2—NH_2$ (colamină) și $HO—CH_2—CH(NH_2)—COOH$ (serină).

Din acest punct de vedere fosfolipidele se clasifică în :

— lecitine ce conțin colină și cefaline ce conțin colamină :

Ex. : o lecitină.

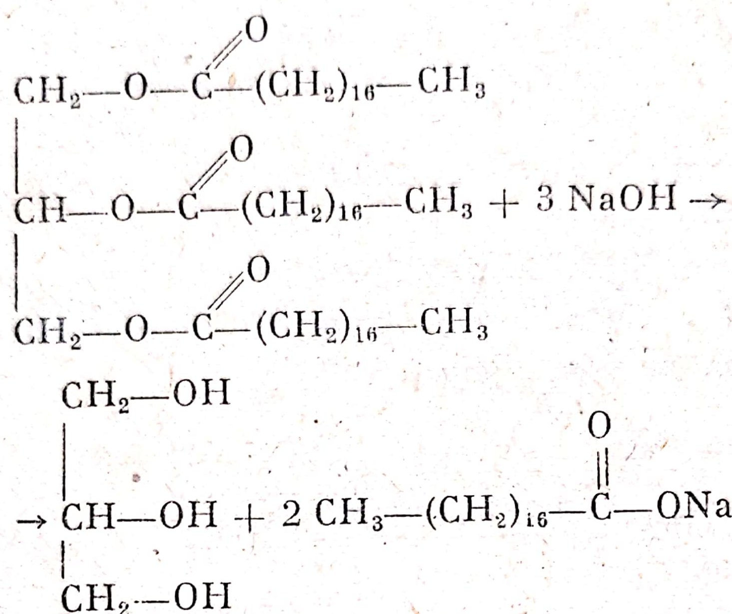


Proprietăți fizice. Grăsimile sînt substanțe solide, lichide sau semisolide insolubile în apă. Cu apa formează emulsii. O emulsie naturală de grăsime stabilizată de proteine este laptele. Sînt solubile în solvenți nepolari CS_2, CCl_4, C_6H_6, $C_6H_5—CH_3$, benzină.

Nu au punct de topire fix, fiind un amestec de gliceride.

Gliceridele simple prezintă fenomenul curios al topirii duble, datorită modificărilor polimorfe pe care le prezintă. Astfel, tristearina pură se topește la 71°C. Dacă însă o probă de stearină a fost topită și apoi solidificată prin răcire bruscă, ea se topește întîi la 55°C apoi se solidifică și se topește din nou la 71°C.

Proprietăţi chimice. Reacţia de hidroliză sau de saponificare. În mediu acid este reversibilă, dar în mediu bazic este totală. Este folosită industrial la obţinerea săpunului şi glicerinei :



$$\begin{array}{l} CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_{16}-CH_3 \\ | \\ CH-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_{16}-CH_3 + 3\,NaOH \rightarrow \\ | \\ CH_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_{16}-CH_3 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ \rightarrow CH-OH + 2\,CH_3-(CH_2)_{16}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-ONa \\ | \\ CH_2-OH \end{array}$$

Stearat de Na (săpun)

Prin indice de saponificare se înţelege cantitatea în miligrame de NaOH sau KOH ce se consumă la saponificarea unui gram de grăsime atunci cînd aceasta fierbe cu un exces de KOH sau NaOH în soluţie alcoolică.

Gradul de nesaturare al unei grăsimi se apreciază prin indicele de iod, care exprimă în procente cantitatea de iod ce se poate adiţiona la dublele legături ale unei grăsimi în anumite condiţii de lucru.

Rîncezirea grăsimilor este un proces de degradare sub acţiunea căldurii sau luminii, rezultînd aldehide şi acizi nesaturaţi, substanţe toxice şi rău mirositoare.

Digestia lipidelor. În gură, lipidele nu suferă nici o transformare. Hidroliza lor începe în stomac sub acţiunea lipazei gastrice. Sub acţiunea acestei enzime hidroliza are loc în măsură mică pentru că pe de o parte lipaza gastrică este inhibată de aciditatea gastrică, iar pe de altă parte fiindcă în acest organ nu are loc emulsionarea grăsimilor.

O hidroliză mai avansată a lipidelor se petrece în stomac numai cînd grăsimile sînt în parte emulsionate (ca în lapte, în gălbenuşul de ou) şi cînd aciditatea gastrică este redusă.

Trecînd în intestinul subţire, lipidele sînt hidrolizate de lipaza pancreatică activată de sărurile acizilor biliari care emulsionează grăsimile.

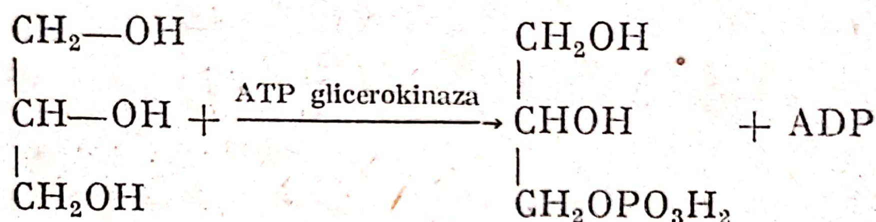
Produsele de hidroliză ale lipidelor (glicerină, colesterol şi acizi graşi) se resintetizează în cursul traversării mucoasei intestinale. După resin-

teză lipidele sînt incorporate în chilomicroni. Aceştia sînt lipoproteine ce cuprind 83% trigliceride, 7% fosfolipide, 6% steride, 2% colesterol şi 2% proteine.

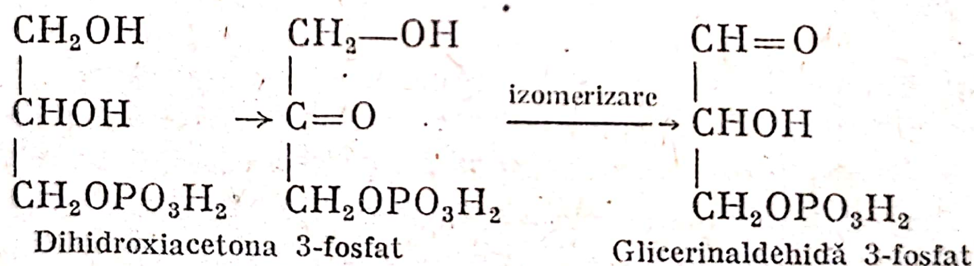
Lipidele absorbite la nivelul intestinului trec în cea mai mare parte pe cale limfatică în circulaţia generală şi în măsură mai mică, sînt duse prin sistemul port la ficat.

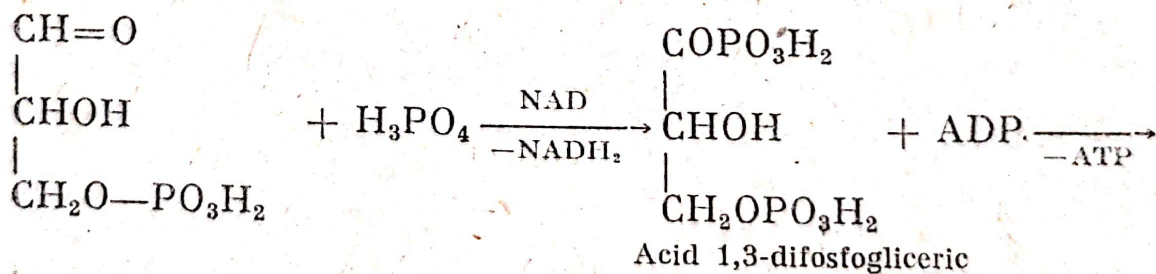
Catabolismul gliceridelor cuprinde oxidarea glicerinei şi a acizilor graşi eliberîndu-se o cantitate însemnată de energie.

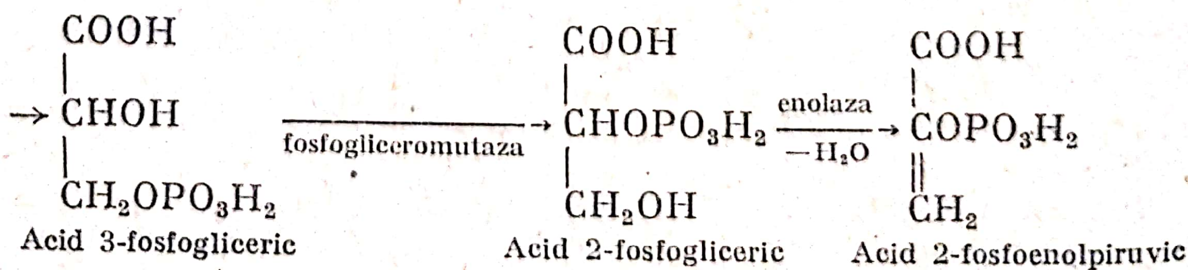
Degradarea glicerinei. Glicerina liberă provenită din gliceride în urma hidrolizei suferă o fosforilare pe seama ATP-ului sub acţiunea glicerokinazei trecînd în acid α-glicerofosforic :

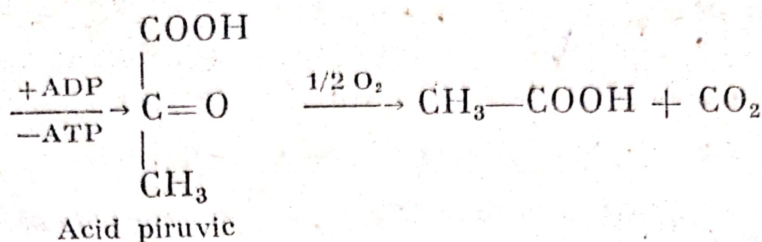


Acesta se oxidează apoi la restul de alcool secundar sub acţiunea α-glicerofosfat dehidrogenaza şi rezultă fosfohidroxiacetona :



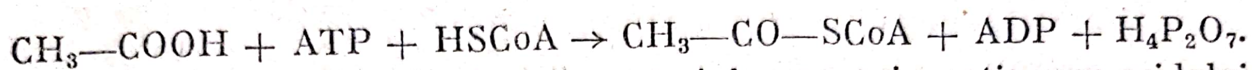






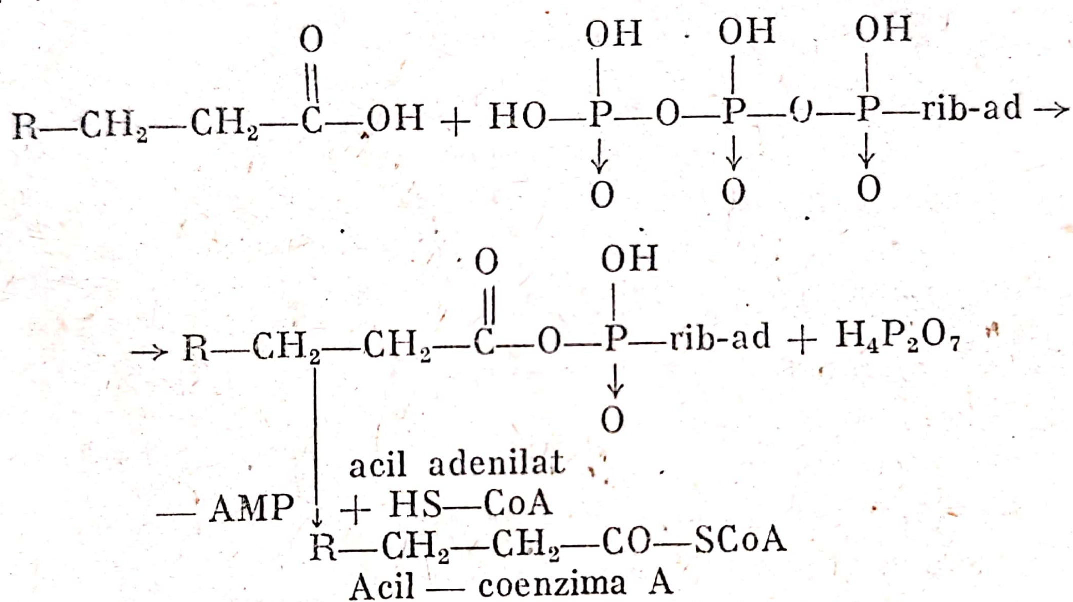
$$\xrightarrow[-ATP]{+ADP} \begin{matrix} COOH \\ | \\ C=O \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \xrightarrow{1/2\,O_2} CH_3—COOH + CO_2$$

Acid piruvic



$$CH_3—COOH + ATP + HSCoA \rightarrow CH_3—CO—SCoA + ADP + H_4P_2O_7.$$

Degradarea oxidativă a acizilor grași începe prin activarea acidului gras ce constă în transformarea lui în acil coenzima A. Dar pentru a se realiza acest compus, acidul gras reacționează cu ATP-ul obținîndu-se $H_4P_2O_7$ (acid pirofosforic) și acil adenilat:



$$R—CH_2—CH_2—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—OH + HO—\underset{\downarrow O}{\overset{OH}{P}}—O—\underset{\downarrow O}{\overset{OH}{P}}—O—\underset{\downarrow O}{\overset{OH}{P}}—rib\text{-}ad \rightarrow$$

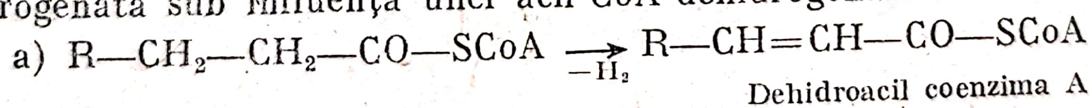
$$\rightarrow R—CH_2—CH_2—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—O—\underset{\downarrow O}{\overset{OH}{P}}—rib\text{-}ad + H_4P_2O_7$$

acil adenilat

$$\xrightarrow[-AMP]{+HS—CoA} R—CH_2—CH_2—CO—SCoA$$

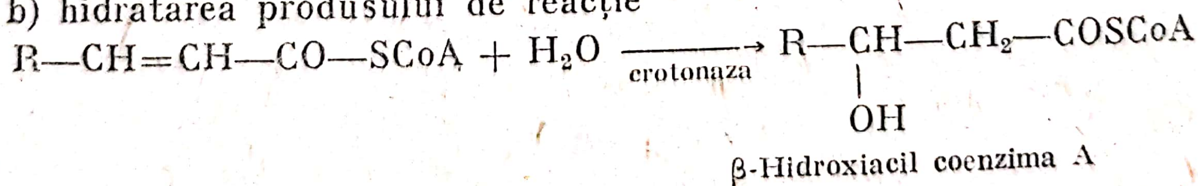
Acil — coenzima A

În prima treaptă de oxidare a acizilor grași acil-coenzima A este dehidrogenată sub influența unei acil-CoA-dehidrogenaze:



a) $R—CH_2—CH_2—CO—SCoA \xrightarrow[-H_2]{} R—CH=CH—CO—SCoA$

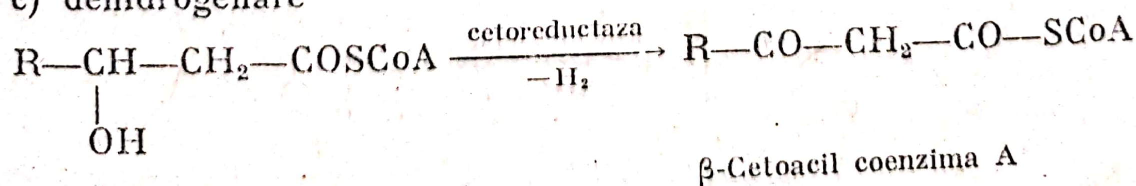
Dehidroacil coenzima A



b) hidratarea produsului de reacție

$$R—CH=CH—CO—SCoA + H_2O \xrightarrow[crotonaza]{} R—\underset{OH}{\underset{|}{CH}}—CH_2—COSCoA$$

β-Hidroxiacil coenzima A

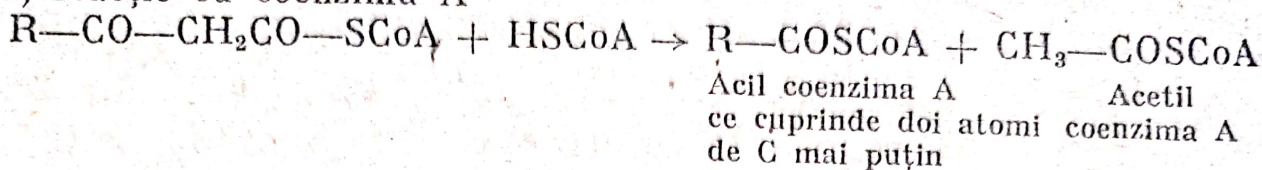


c) dehidrogenare

$$R—\underset{OH}{\underset{|}{CH}}—CH_2—COSCoA \xrightarrow[-H_2]{cetoreductaza} R—CO—CH_2—CO—SCoA$$

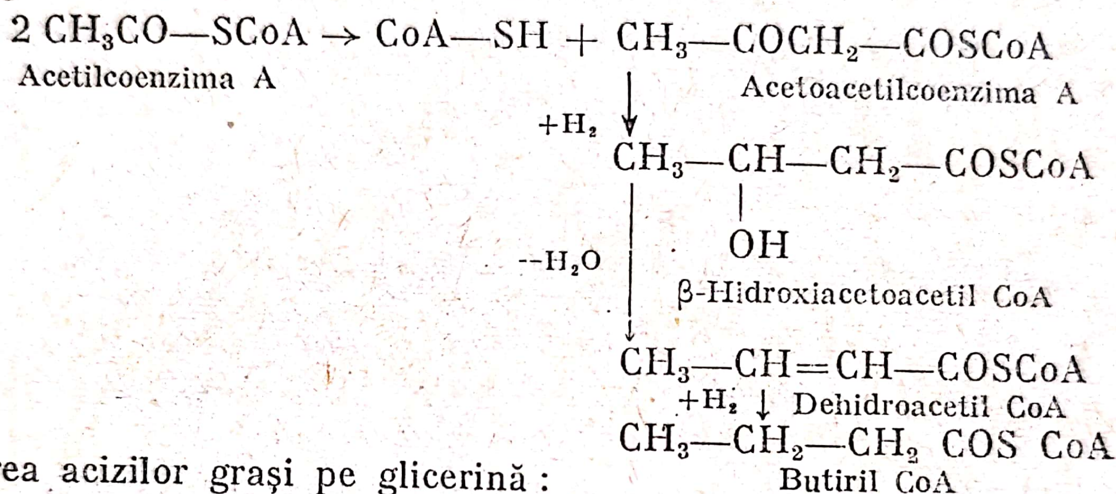
β-Cetoacil coenzima A

d) reacţie cu coenzima A

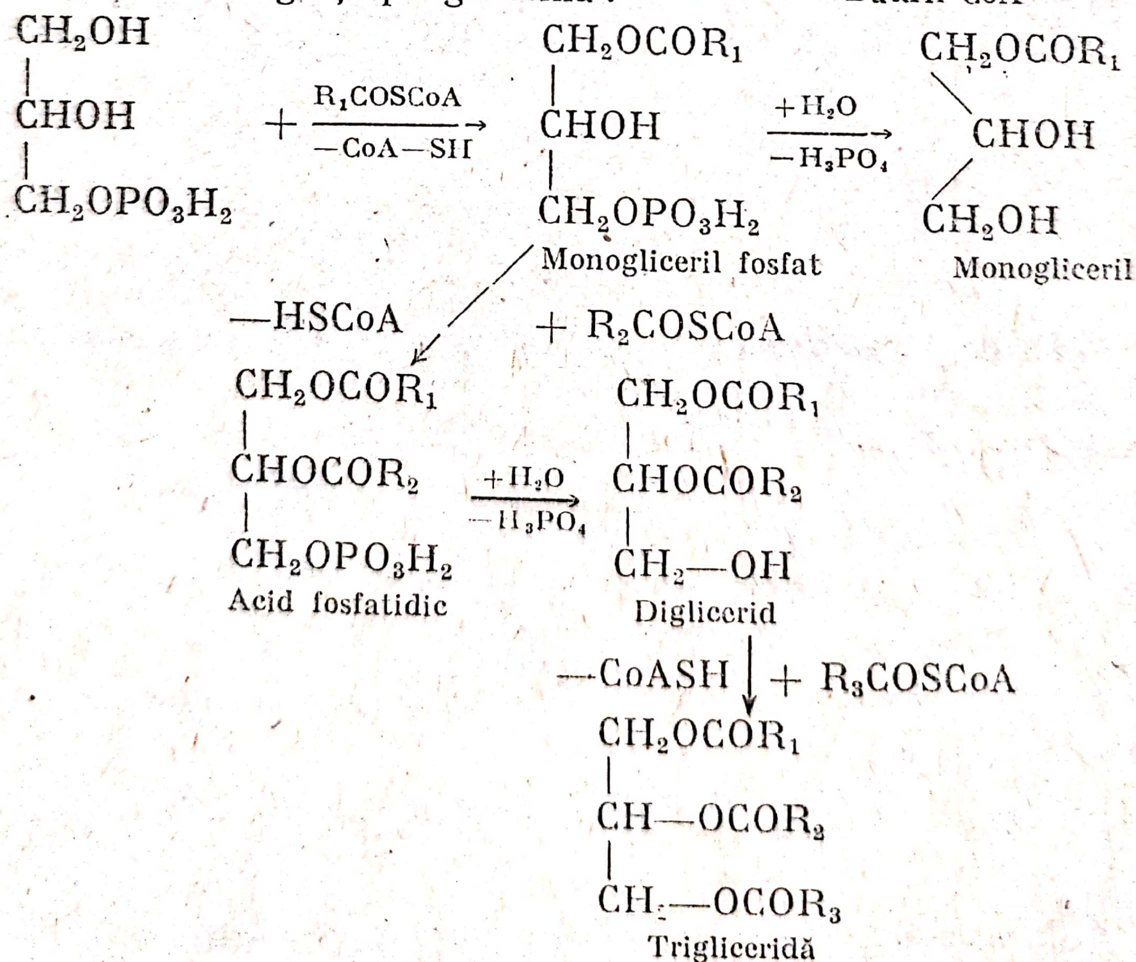


R—COSCoA poate relua acest ciclu Lynen obţinîndu-se în final acetil coenzima A.

Biosinteza gliceridelor presupune biosinteza acizilor graşi şi fixarea lor pe glicerină :



Fixarea acizilor graşi pe glicerină :



Reacţia se continuă la fel mărindu-se lanţul hidrocarbonat cu cîte 2 atomi de carbon.

Mobilizarea lipidelor din depozite şi stocarea lor se află sub reglaj hormonal.

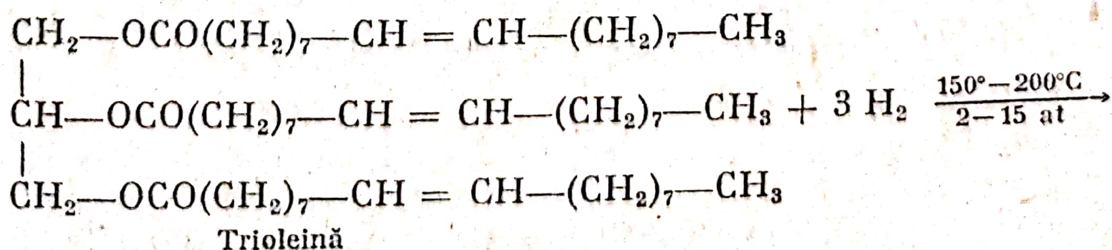
Astfel adrenalina, tiroxina, activează degradarea lipidelor ceea ce se traduce prin creşterea conţinutului plasmatic în acizi graşi liberi. Alţi hormoni în special insulina, favorizează biosinteza şi stocarea acizilor graşi sub formă de trigliceride.

Bolile metabolismului lipidic se datoresc lipsei unor enzime ce catalizează într-un anumit stadiu degradarea lipidelor. Printre simptomele clinice frecvente se numără tulburări neurologice, demenţă, pierderea vederii. Creşterea colesterolului în sînge şi depunerea de grăsimi în piele predispune la ateroscleroză. În organism grăsimile furnizează cantităţi apreciabile de energie. Prin oxidare 1 g grăsime dă 9,3 calorii. Grăsimile servesc ca solvenţi vehiculanţi pentru vitaminele liposolubile. Îndeplinesc un rol de izolator contra variaţiilor de căldură şi feresc organismul contra loviturilor mecanice.

Tehnologia grăsimilor. *Izolarea şi rafinarea grăsimilor.* Grăsimile vegetale se obţin din seminţe, fie prin extracţie cu solvenţi nepolari CCl_4, $C_6H_5CH_3$, fie prin presarea seminţelor. Înainte de presare seminţele se prăjesc pentru coagularea proteinelor, a substanţelor toxice şi micşorarea viscozităţii uleiului. Grăsimile brute conţin impurităţi suspendate sau dizolvate care alterează aspectul, gustul, mirosul. De aceea, prin rafinare (purificare) se îndepărtează aceste impurităţi.

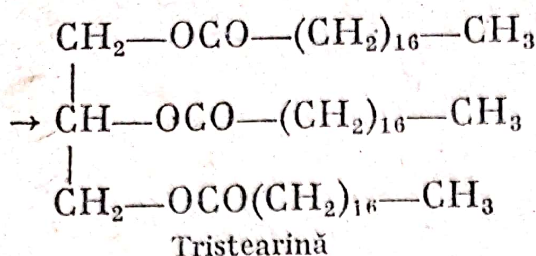
Grăsimile animale se obţin prin topirea ţesuturilor în care sînt conţinute (ex. osînza de porc) iar grăsimea din lapte (untul) se obţine prin centrifugare. Grăsimile animale sînt suficient de pure şi nu necesită o rafinare;

Hidrogenarea grăsimilor. Grăsimile vegetale, lichide se obţin în cantităţi mari şi sînt ieftine. Pentru obţinerea săpunului şi margarinei sînt necesare grăsimi solide (cu conţinut mare în acizi saturaţi). De aceea, acestea din urmă se obţin din primele prin hidrogenare catalitică la temperatură şi presiune ridicată:



$$\begin{array}{l} CH_2{-}OCO(CH_2)_7{-}CH = CH{-}(CH_2)_7{-}CH_3 \\ | \\ CH{-}OCO(CH_2)_7{-}CH = CH{-}(CH_2)_7{-}CH_3 + 3\,H_2 \xrightarrow[2-15\ at]{150^\circ-200^\circ C} \\ | \\ CH_2{-}OCO(CH_2)_7{-}CH = CH{-}(CH_2)_7{-}CH_3 \end{array}$$

Trioleină



Grăsimile hidrogenate seamănă cu cele solide naturale.

Margarina (untul artificial) este o emulsie, în lapte, de grăsime vegetală sau animală. Are aspectul, consistența și gustul asemănătoare cu cele ale untului natural.

Sicativarea uleiurilor. Este un proces de oxidare sub acțiunea oxigenului molecular din aer urmată de polimerizare, rezultînd un film transparent insolubil. Pe această proprietate se bazează folosirea uleiurilor de in fiert în amestec cu pigmenți la obținerea vopselelor pentru acoperirea suprafețelor de metal sau lemn contra coroziunii.

Săpunuri. $R—(CH_2)_x—COOM^I$ $M = Na, K.$

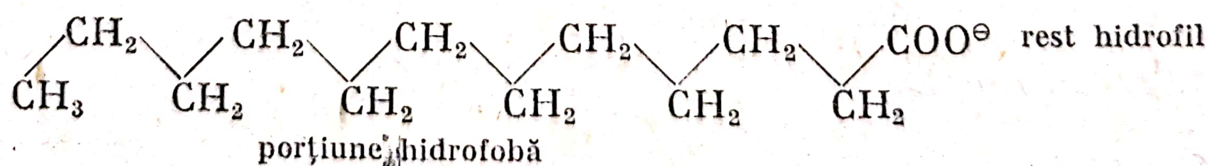
Sărurile acizilor din grăsimi cu metale se numesc săpunuri. Cel mai mult se fabrică și se utilizează săpunul de sodiu.

În procesul obișnuit de fabricare a săpunurilor grăsimea se încălzește la fierbere cu o soluție de NaOH. Saponificarea decurge la început lent, din cauza insolubilității grăsimii în apă. După ce s-a format puțin săpun se adaugă și restul de NaOH în părți repetate și viteza de reacție crește deoarece săpunul este un solvent bun atît pentru grăsimi, cît și pentru NaOH. Rezultă un săpun clei amestecat cu glicerină și multă apă. Prin adăugarea unei soluții saturate de NaCl se separă săpunul miez topit care se solidifică, iar la fund rămîne o soluție apoasă de sare cu glicerină.

Proprietăți. Săpunul de potasiu este moale, cel de sodiu tare. Săpunul de sodiu sau potasiu este solubil în apă. Săpunul de calciu este insolubil, de aceea se depune în apa dură ce conține $Ca(HCO_3)_2$ cînd se spală cu săpun de sodiu. Săpunurile de Ca, Na, Al amestecate cu uleiuri de uns din petrol se folosesc ca unsori consistente.

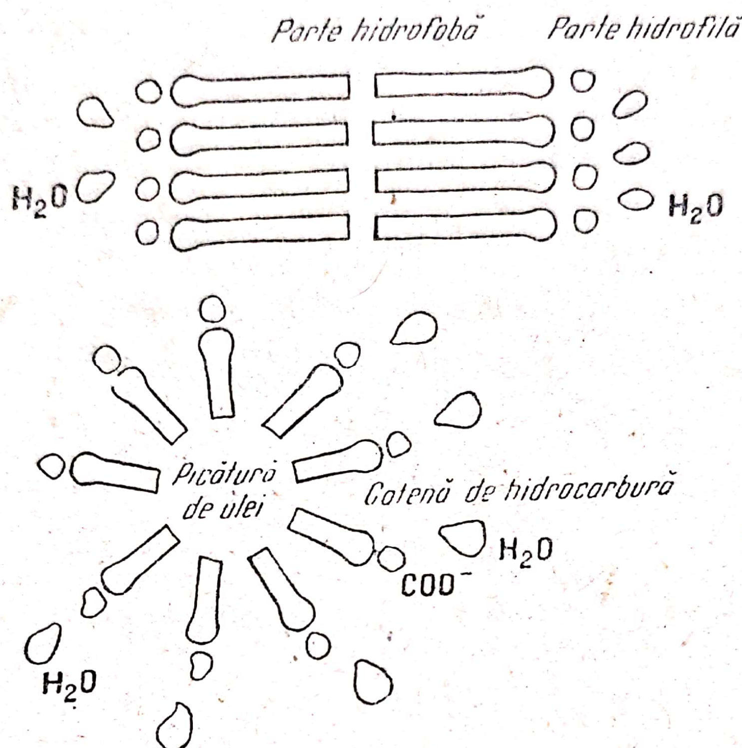
Săpunul de Pb este lipicios și se folosește la fabricarea de paste adezive.

Puterea de spălare a săpunului se datorește structurii sale:



Molecula de săpun conține o grupare polară $—COO^{\ominus}$ solubilă în apă, și o grupare nepolară catena hidrocarbonată solubilă în grăsimi. Datorită acestei structuri, moleculele se aglomerează la suprafețele de se-

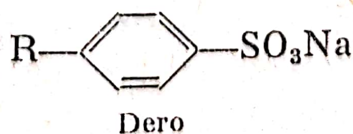
parare dintre două faze și sînt capabile să modifice puternic proprietățile superficiale, (tensiunea superficială) a lichidelor.



Dacă o soluție de săpun vine în contact cu un lichid nemiscibil cu apa, de ex. : uleiul, moleculele de săpun se orientează cu partea hidrofobă spre ulei și cu carboxilul hidratat spre apă. Ionul carboxilat ajută apa să ude fibra textilă sau alte materiale, iar radicalul de hidrocarbură micșorează tensiunea superficială a uleiului, care tinde să-și mărească suprafața. De aceea, el se transformă în picături mici și se îndepărtează de pe țesătură. Săpunurile fiind săruri formate din acizi slabi și baze tari în apă hidrolizează și formează NaOH, KOH, care atacă lîna, mătasea.

Cu apele dure ce conțin ioni de Ca și Mg se formează săpunuri de Ca și Mg care se depun pe țesături.

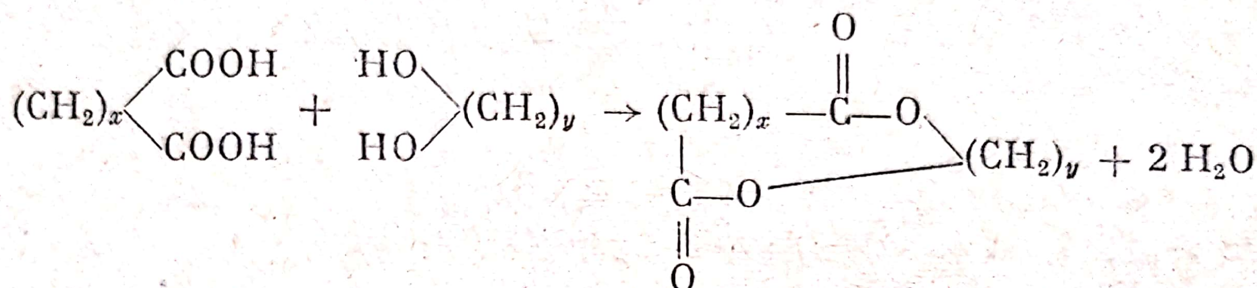
Pentru a înlătura aceste neajunsuri s-a pus problema găsirii unor substanțe cu aceleași calități de spălare ca ale săpunului. Astfel, s-a creat în industria chimică o ramură nouă, cea a detergenților. Detergenții asemănători săpunului conțin o catenă hidrocarbonată din 12—18 atomi de carbon și o grupă hidrofilă. Aceasta este, de obicei, o grupă sulfonică sau un rest de ester al acidului sulfuric.



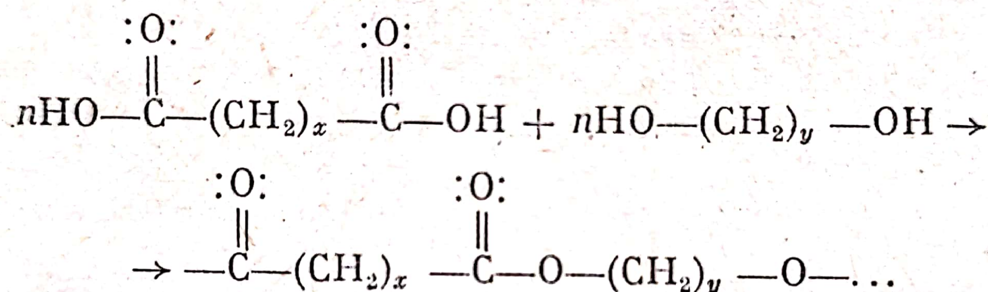
Dero

Se folosesc, de obicei, detergenți de tip perlan CH_3—CH_2—$(CH_2)_n$—CH_2—OSO_3H (sulfat acid de alchil). De fapt, se folosește sarea de care în prezența apei nu hidrolizează ci disociază.

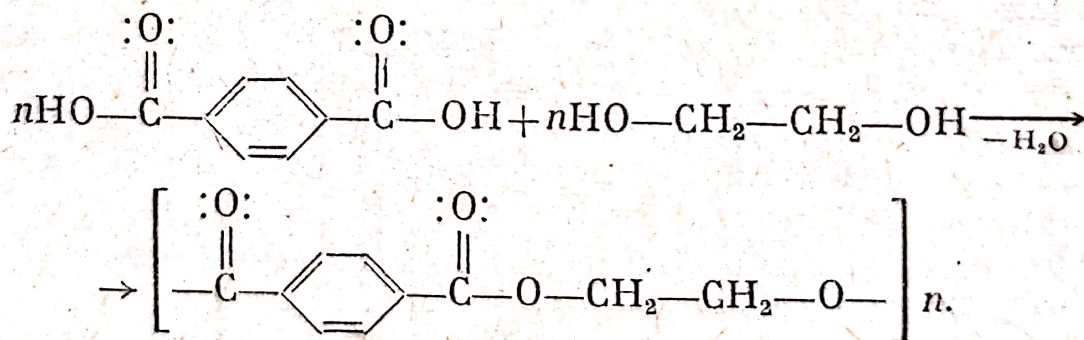
Esteri macromoleculari. Prin esterificarea acizilor dicarboxilici cu alcooli dihidroxilici se obțin poliesteri liniari sau ciclici:



sau



Această reacție prezintă interes practic la obținerea teronului prin esterificarea acidului tereftalic cu etilen glicol:



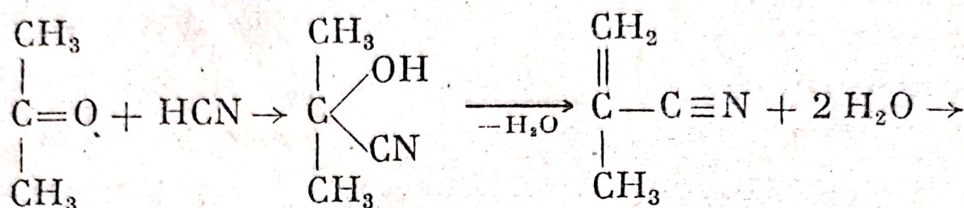
La noi în țară se folosește dimetil tereftalatul în locul acidului tereftalic și în locul apei rezultă CH_3OH.

Materialul rezultat din polimerul obținut amestecat cu materiale de umplutură este topit și presat prin orificii fine, iar fibrele formate sînt alungite mecanic înainte de a se solidifica.

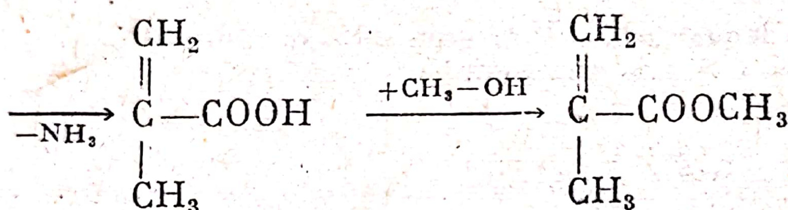
În aceste fibre macromoleculele sînt orientate paralel. Fibrele obținute au o bună rezistență mecanică și după modul de prelucrare au fie aspectul lînii, fie al bumbacului.

Un alt material care din punct de vedere chimic este un ester, este polimetacrilatul de metil, care se obține prin polimerizarea esterului metilic al acidului metacrilic la Copșa Mică.

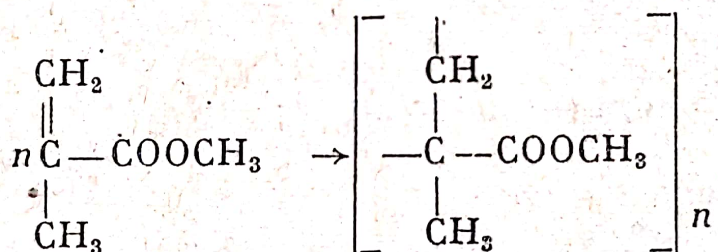
Materiile prime folosite la obținerea monomerului sînt acetona, HCN și CH_3OH :



Cianhidrina acetonei



Acid metacrilic   Metacrilat de metil



Polimetacrilat de metil

Este un material incolor, dur și transparent, cu aspectul sticlei, transparent pentru raze ultraviolete, cunoscut sub numele de sticlă plexi (plexiglas).

Probleme

1. Se dă reacția reversibilă a esterificării unui alcool cu un acid: $A + B \rightleftarrows C + D$ Constanta de echilibru are valoare 3. Pentru raportul molar A și B, 4:2 să se calculeze:

a) Cîți moli din substanțele C și D va conține amestecul, după stabilirea echilibrului?

b) Compoziția în procente moli a amestecului după stabilirea echilibrului.

Soluție:

a) Se fac următoarele notații pentru substanțele aflate în amestec la echilibru:

x = numărul de moli de substanță C și respectiv substanță D;

$4 - x$ = numărul de moli de substanță A;

$2 - x$ = numărul de moli de substanță B;

$$K = \frac{[C]\,[D]}{[A]\,[B]};$$

$$3 = \frac{x^2}{(4 - x)(2 - x)} \Rightarrow x = 0{,}7.$$

Deci la echilibru amestecul conține : 0,7 moli C ; 0,7 moli D

$4 - 0{,}7 = 3{,}3$ moli A

$2 - 0{,}7 = 1{,}3$ moli B

Total 6 moli

b) Compoziția în procente moli a amestecului este :

6 moli amestec .... 0,7 moli $C(D)$

100 x

$x = 11{,}66\%$ C(D)

6 moli amestec .... 3,3 moli A

100 .... y

$y = 55\%$ moli A

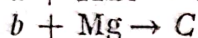
6 moli amestec .... 1,3 moli B

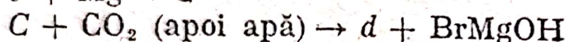
100 .... z

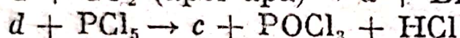
$z = 21{,}66\%$ B.

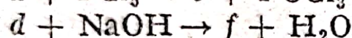
2. Determinați formulele și arătați denumirile substanțelor chimice notate prin literele a, b, c, d, e, f și g în următorul lanț de reacție :

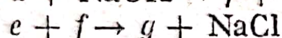
$a + HBr \rightarrow b + H_2O$

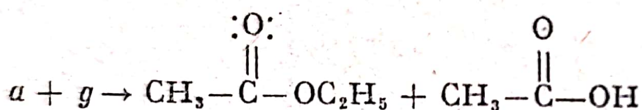

$b + Mg \rightarrow C$


$C + CO_2$ (apoi apă) $\rightarrow d + BrMgOH$

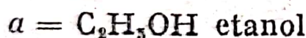

$d + PCl_5 \rightarrow e + POCl_3 + HCl$

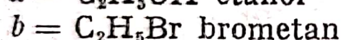

$d + NaOH \rightarrow f + H_2O$

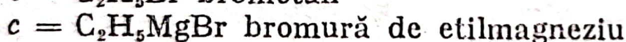

$e + f \rightarrow g + NaCl$

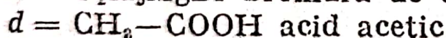

$a + g \rightarrow CH_3-\overset{\overset{\large :O:}{||}}{C}-OC_2H_5 + CH_3-\overset{\overset{O}{||}}{C}-OH$

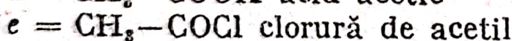
Soluție :

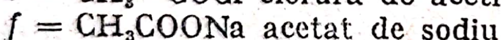

$a = C_2H_5OH$ etanol

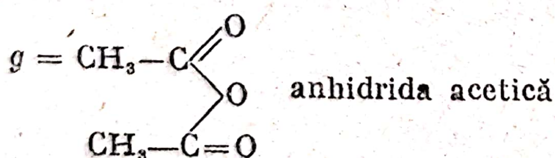

$b = C_2H_5Br$ brometan


$c = C_2H_5MgBr$ bromură de etilmagneziu


$d = CH_3-COOH$ acid acetic


$e = CH_3-COCl$ clorură de acetil


$f = CH_3COONa$ acetat de sodiu


$g = (CH_3-CO)_2O$ anhidrida acetică

3. 1 000 g de soluție 15,9% de substanță organică în etanol reacționează cu dizolvantul, dînd 88 g produs cu un randament de 50%. Să se scrie ecuațiile reacțiilor posibile, știind că substanța inițială nu decolorează apa de brom.

Soluție :

15,9 g substanță organică .... 100 g sol

$x = 159$ g substanță organică 1 000 g sol

din 159 g substanță organică rezultă 88 g cu randament 50%

Cu randament 100% va rezulta 176 g.

Presupunem că substanța organică este un acid și avem :

$$\frac{159}{C_nH_{2n+1}COOH} = \frac{176}{C_nH_{2n+1}COOC_2H_5} \quad \frac{159}{14n + 46} = \frac{176}{14n + 74}$$

rezultă că $n = 15$, adică $C_{15}H_{31} - COOH$ acid palmitic.

4. 0,88 g ester saturat este hidrolizat cu o soluție alcoolică de NaOH. Excesul de soluție este neutralizat cu 28 ml HCl 0,5 N. Știind că soluția inițială este neutralizată total de 48 ml HCl 0,5 N să se stabilească formulele posibile pentru ester.

Prin hidroliza esterului, urmată de oxidarea alcoolului la acid, rezultă un acid pur. Care este formula esterului ?

Soluție :

Se calculează întîi cantitatea de HCl în exces.

$0,5 \cdot 36,5$ g HCl .... 1 000 ml sol

x .... 48 ml sol

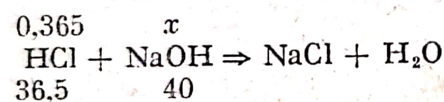
$x = 0,876$ g HCl

$0,5 \cdot 36,5$ g HCl .... 1 000 ml

y .... 28 ml

$y = 0,511$

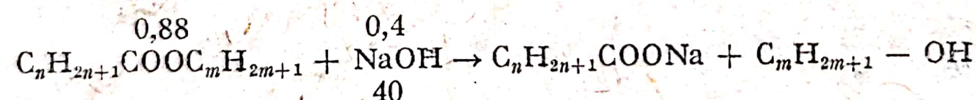
Masa de HCl corespunzătoare cantității de NaOH folosită la hidroliza va fi: $0,876 - 0,511 = 0,365$ g HCl. Se calculează cantitatea de NaOH :



$$\overset{0,365}{\underset{36,5}{HCl}} + \overset{x}{\underset{40}{NaOH}} \Rightarrow NaCl + H_2O$$

$m_{NaOH} = 0,4$ g.

Din reacția de hidroliză :



$$\overset{0,88}{C_nH_{2n+1}COOC_mH_{2m+1}} + \overset{0,4}{\underset{40}{NaOH}} \rightarrow C_nH_{2n+1}COONa + C_mH_{2m+1}-OH$$

rezultă că : M este $= 88$

Adică :

$12(n + m) + 2(n + m) + 2 + 12 + 32 = 88$

$n + m = 3$; unde $n = 1$; $m = 2$ sau $m = 2$; $n = 1$; $n = 0$, $m = 3$

adică $CH_3-COOCH_2-CH_3$
$CH_3-CH_2-COOCH_3$

Esterul care corespunde condițiilor problemei va fi: $CH_3-COOC_2H_5 + HOH \rightarrow$ $\rightarrow CH_3-COOH + C_2H_5OH$ sau $HCOOC_3H_7$

5. Un ester a fost obținut din reacția etanolului cu un acid organic A. La analiza elementară a 0,660 g de ester s-au obținut 1,32 g CO_2 și 0,54 g H_2O. Densitatea vaporilor acestui ester în raport cu aerul este 3.

1) Să se stabilească formula de structură a acidului și esterului.

2) Care este formula moleculară generală (de forma $C_xO_yO_z$) a unui ester obținut din acțiunea acidului organic, omolog al acidului acetic, cu un alcool primar omolog al alcoolului etilic ?

3) Un alt ester cu densitatea vaporilor față de aer de 4,01 reacționează cu NaOH și formează o sare cu masa de $\frac{24}{29}$ din masa esterului. Să se stabilească formulele de structură ale esterului acidului organic și alcoolului primar corespunzător.

Soluție :

1) Etanolul cu acidul organic RCOOH formează un ester $R-COOC_2H_5$.
În 0,660 g de ester se găsesc :

$$\frac{12}{44}\,1{,}32 = 0{,}136\text{g C} ; \quad \frac{2}{18}\,0{,}54 = 0{,}06 \text{ H}$$

$0{,}66 - (0{,}36 + 0{,}06) = 0{,}24$ g O

Numărul atomilor de C, H, O va fi :

$$C \ \frac{0{,}36}{12} = 0{,}030 \quad \text{sau } 2$$

$$H \ \frac{0{,}06}{1} = 0{,}060 \quad \text{sau } 4$$

$$O \ \frac{0{,}24}{1} = 0{,}015 \quad \text{sau } 1$$

Formula brută a esterului este : $(C_2H_4O)_n$.
Cunoscîndu-se că : $M = 29d$, $M_1 = 29d_1$ și $M_2 = 29d_2$, de unde :

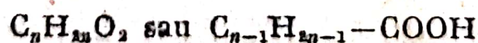
$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{d_1}{d_2} ; \quad M_1 = M_2\frac{d_1}{d_2} \quad \text{sau} \quad M_2 = 32 ; \ d_2 = 1{,}105$$

și se obține o nouă formulă :

$$M = \frac{32}{1{,}105}\,d ; \quad M = \frac{32}{1{,}105}\,3 = 86$$

Relația $24n + 4n + 16n = 86$, dă $n = 2$
Formula moleculară a esterului este $C_4H_8O_2$ și $M = 88$.
Formula de structură este $CH_3-COOC_2H_5$
Acidul căutat va fi acidul acetic CH_3-COOH.

2) Formula generală a unui omolog superior acidului acetic

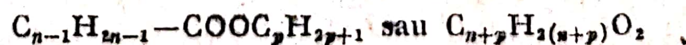


$$C_nH_{2n}O_2 \text{ sau } C_{n-1}H_{2n-1}-COOH$$

și pentru alcool omolog etanolului :

$$C_pH_{2p+2}O \quad \text{sau} \quad C_pH_{2p+1}OH$$

esterul rezultat din acid și alcool :

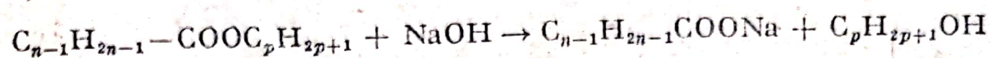


$$C_{n-1}H_{2n-1}-COOC_pH_{2p+1} \text{ sau } C_{n+p}H_{2(n+p)}O_2$$

Masa moleculară a esterului este :

$$M = \frac{32}{1,105}\,d\,;\quad M = \frac{32}{1,105}\,4,01 = 116$$

3) Acţiunea sodei asupra esterului :



$$C_{n-1}H_{2n-1}-COOC_pH_{2p+1} + NaOH \rightarrow C_{n-1}H_{2n-1}COONa + C_pH_{2p+1}OH$$

$$M_2 = M_1\,\frac{24}{29} = 116\,\frac{24}{29} = 96$$

$$C_{n-1}H_{2n-1}COONa = 96$$

$$C_{n-1}H_{2n-1} = 96 - (12 + 32 + 23) = 29$$

$$12(n-1) + 2n - 1 = 29\,;\ n = 3$$

$$C_2H_5-COOC_pH_{2p+1} = 161$$

$$C_pH_{2p+1} = 116 - (24 + 5 + 44) = 43$$

$$12p + 2p + 1 = 43 \quad p = 3.$$

Formula de structură a esterului este : $C_2H_5-COOC_3H_7$.

Compuşii rezultaţi sînt : acidul propionic $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$ şi alcoolul propilic : $CH_3-CH_2-CH_2-OH$.

3.8. NITRILI

Nitrilii sînt derivaţi funcţionali ai acizilor carboxilici care conţin în locul grupei OH şi al atomului de oxigen dublu legat, un atom de azot. Formula generală : $R-C\equiv N$.

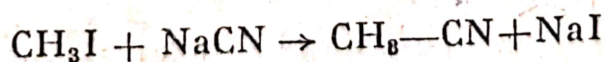
Numele lor se formează folosind numirea acidului corespunzător şi cuvîntul nitril ca sufix $CH_3-C\equiv N$ Acetonitril

$C_6H_5-C\equiv N$ Benzonitril

Uneori se foloseşte cuvîntul cianură urmat de numele radicalului corespunzător :

$CH_3-C\equiv N$ Cianură de metil

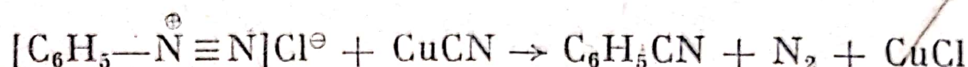
Metode de preparare. 1) Nitrilii se obţin din reacţia NaCN cu derivaţi halogenaţi :



$$CH_3I + NaCN \rightarrow CH_3-CN + NaI$$

Nu se pot obţine pe această cale nitrili aromatici deoarece derivaţii halogenaţi aromatici prezintă reactivitate scăzută.

2) Nitrilii aromatici se obțin din săruri de diazoniu cu cianură cuproasă :

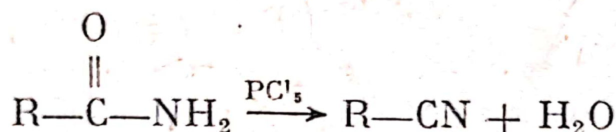


$$[C_6H_5—\overset{\oplus}{N}\equiv N]Cl^{\ominus} + CuCN \rightarrow C_6H_5CN + N_2 + CuCl$$

3) Din săruri ale acizilor sulfonici aromatici prin topire cu o cianură alcalină :

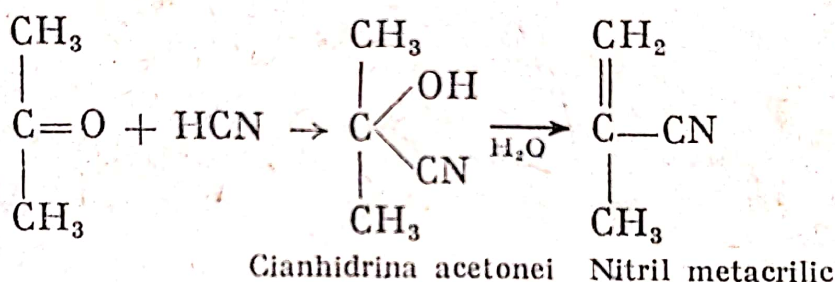
$$C_6H_5SO_3Na + NaCN \rightarrow C_6H_5—CN + Na_2SO_3$$

4) a) Deshidratarea amidelor :



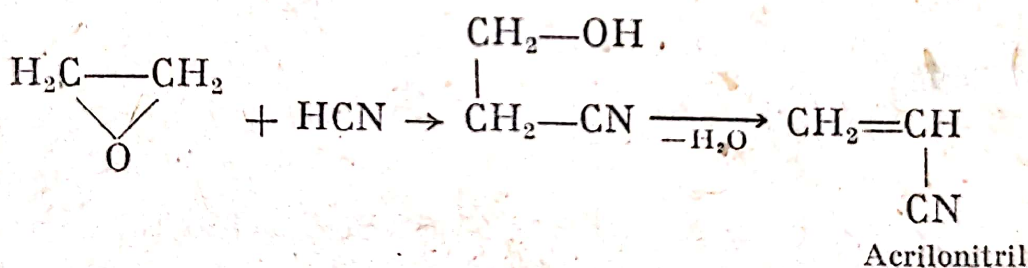
$$R—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—NH_2 \xrightarrow{PCl_5} R—CN + H_2O$$

b) Deshidratarea cianhidrinelor



Cianhidrina acetonei

Nitril metacrilic

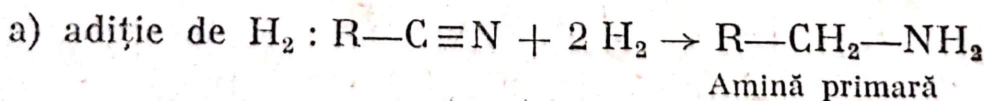


Acrilonitril

Proprietăți fizice. Nitrilii acizilor inferiori sînt lichide distilabile și au puncte de fierbere mai scăzute decît acizii din care provin. Nitrilii alifatici au miros neplăcut, iar cei aromatici au miros de migdale amare. Termenii inferiori sînt solubili în apă, cei superiori în solvenți organici.

Proprietăți chimice. 1. Reacția de adiție la tripla legătură :

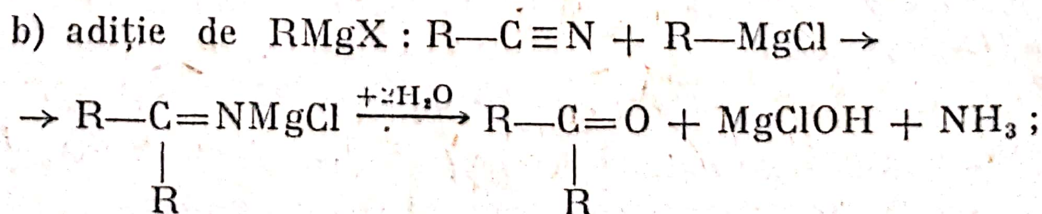
a) adiție de H_2 :



$$R—C\equiv N + 2\,H_2 \rightarrow R—CH_2—NH_2$$

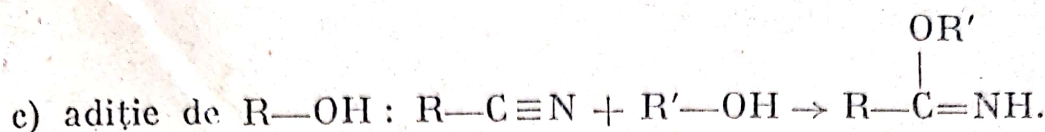
Amină primară

b) adiție de RMgX :



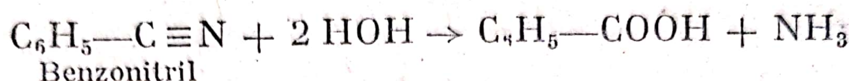
$$R—C\equiv N + R—MgCl \rightarrow$$

$$\rightarrow R—\underset{\underset{\displaystyle R}{|}}{C}=NMgCl \xrightarrow{+2H_2O} R—\underset{\underset{\displaystyle R}{|}}{C}=O + MgClOH + NH_3\,;$$

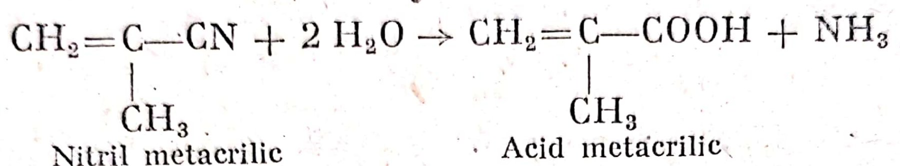


c) adiție de R—OH : $R—C\equiv N + R'—OH \rightarrow R—\underset{}{\overset{OR'}{\overset{|}{C}}}=NH.$

2. Reacția de hidroliză :

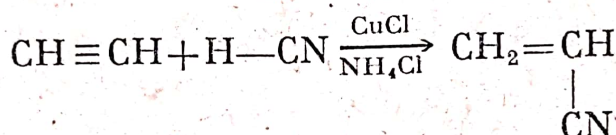


$$\underset{\text{Benzonitril}}{C_6H_5—C\equiv N} + 2\,HOH \rightarrow C_6H_5—COOH + NH_3$$



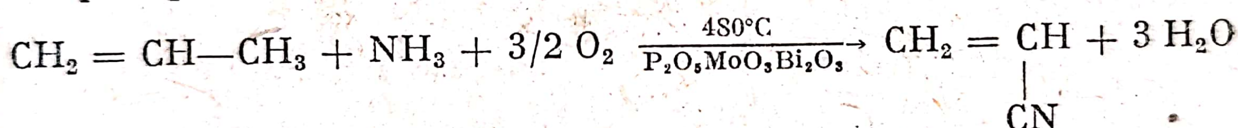
$$\underset{\text{Nitril metacrilic}}{CH_2=\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}—CN} + 2\,H_2O \rightarrow \underset{\text{Acid metacrilic}}{CH_2=\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}—COOH} + NH_3$$

Acrilonitrilul $CH_2=\underset{CN}{\underset{|}{CH}}$ se obține la Săvinești prin adiția HCN la acetilenă :



$$CH\equiv CH + H—CN \xrightarrow[NH_4Cl]{CuCl} CH_2=\underset{CN}{\underset{|}{CH}}$$

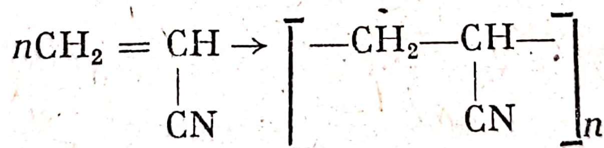
sau prin procesul Sohio la Pitești :



$$CH_2 = CH—CH_3 + NH_3 + 3/2\,O_2 \xrightarrow[P_2O_5MoO_3Bi_2O_3]{480°C} CH_2 = \underset{CN}{\underset{|}{CH}} + 3\,H_2O$$

este un lichid incolor, solubil în apă.

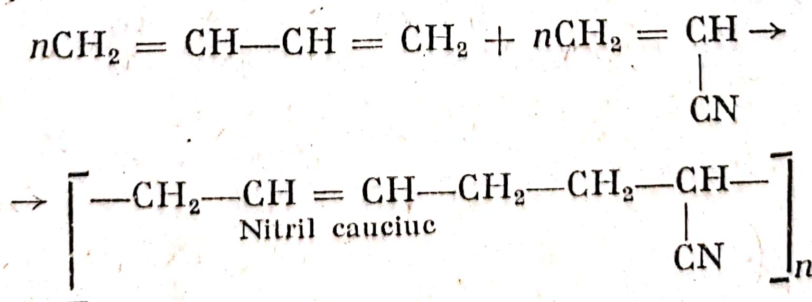
Prin polimerizare formează poliacrilonitril :



$$nCH_2 = \underset{CN}{\underset{|}{CH}} \rightarrow \left[—CH_2—\underset{CN}{\underset{|}{CH}}—\right]_n$$

Din polimerul astfel obținut se fabrică fibrele textile înlocuitoare de lînă numite melană.

Prin copolimerizare cu butadiena se obține un cauciuc sintetic, cauciucul nitril :

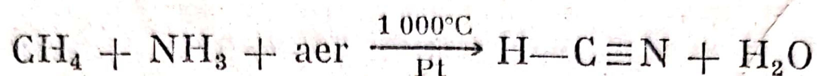


$$nCH_2 = CH—CH = CH_2 + nCH_2 = \underset{CN}{\underset{|}{CH}} \rightarrow$$

$$\rightarrow \left[—CH_2—CH = CH—CH_2—CH_2—\underset{CN}{\underset{|}{CH}}—\right]_n$$

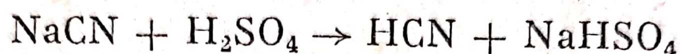
Nitril cauciuc

Acidul cianhidric H—C≡N (nitril formic) este răspîndit în stare liberă în frunzele unor arbori, fie în combinaţie cu unele zaharuri (glicozide) în sîmburi de fructe. Se obţine industrial din metan, amoniac şi aer cu catalizator de platină depusă pe suport inert, la temperatură de 1 000°C :



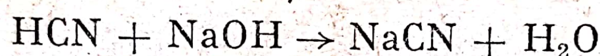
$$CH_4 + NH_3 + \text{aer} \xrightarrow[\text{Pt}]{1\,000°C} H{-}C{\equiv}N + H_2O$$

Se poate obţine uşor şi prin tratarea cianurilor alcaline cu acid sulfuric :



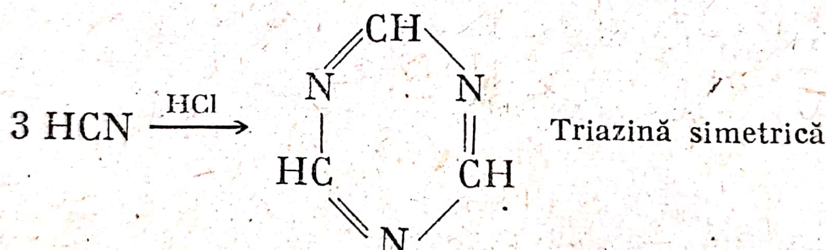
$$NaCN + H_2SO_4 \rightarrow HCN + NaHSO_4$$

Acidul cianhidric este un lichid foarte volatil, cu p.f. 25,7°C solubil în apă şi solvenţi organici. Are miros caracteristic de migdale amare şi este foarte toxic (paralizează centrul nervos respirator, se foloseşte ca insecticid). Este un acid slab dar cu hidroxizii alcalini formează cianuri :

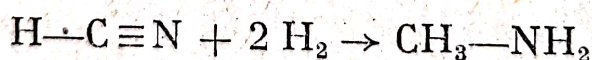


$$HCN + NaOH \rightarrow NaCN + H_2O$$

Se polimerizează uşor în mediul acid :

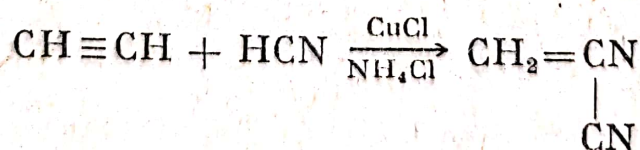


Prin reducere formează metilamina :



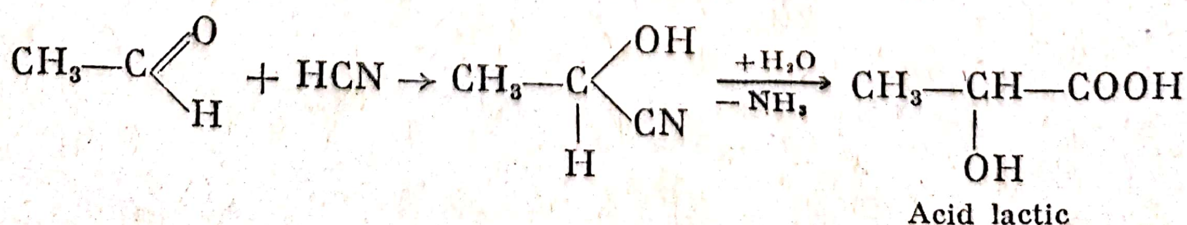
$$H{-}C{\equiv}N + 2\,H_2 \rightarrow CH_3{-}NH_2$$

Prin adiţie la acetilenă formează acrilonitril :



$$CH{\equiv}CH + HCN \xrightarrow[NH_4Cl]{CuCl} CH_2{=}CH{-}CN$$

Prin adiţie la aldehide şi cetone formează cianhidrine folosite în sinteze ale acizilor alcooli, aminoacizi, acizi nesaturaţi :



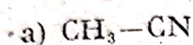
$$CH_3{-}CHO + HCN \rightarrow CH_3{-}CH(OH){-}CN \xrightarrow[-NH_3]{+H_2O} CH_3{-}CH(OH){-}COOH$$

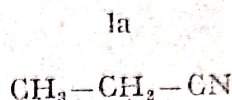
Acid lactic

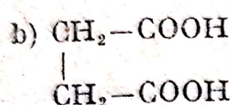
Sărurile sale, NaCN, KCN, se folosesc ca otrăvuri puternice, la extragerea Au și Ag din minereuri (procedeul cianurării) și la obținerea cianurilor complexe.

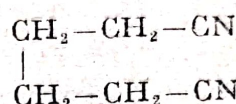
Exerciții și probleme:

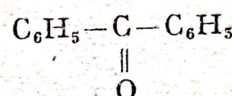
1. Cum se trece de la: ... la

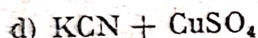


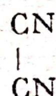


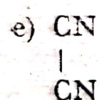


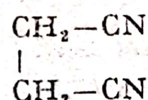




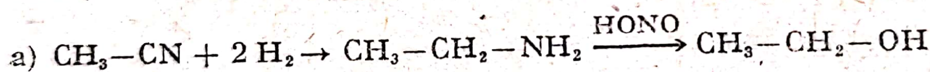


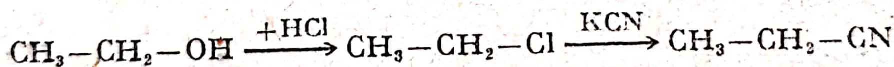


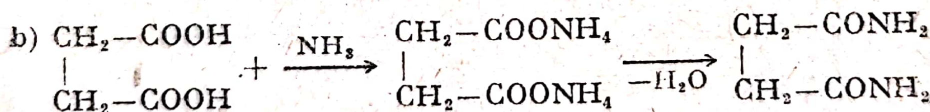


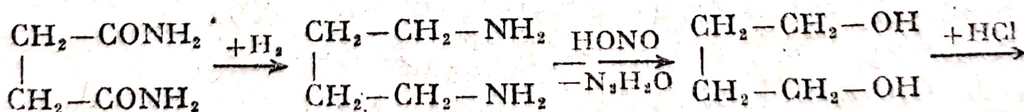


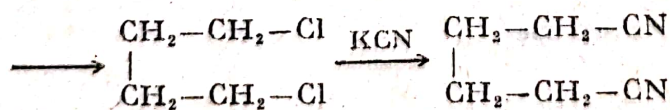
Soluție:

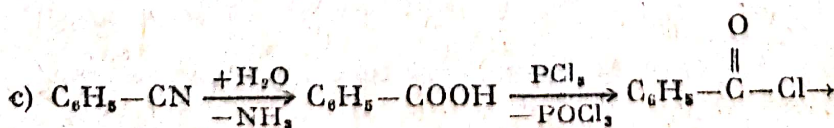


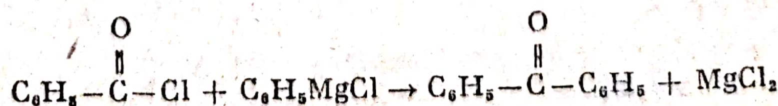




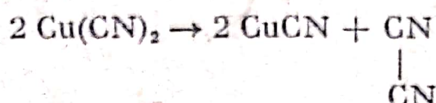




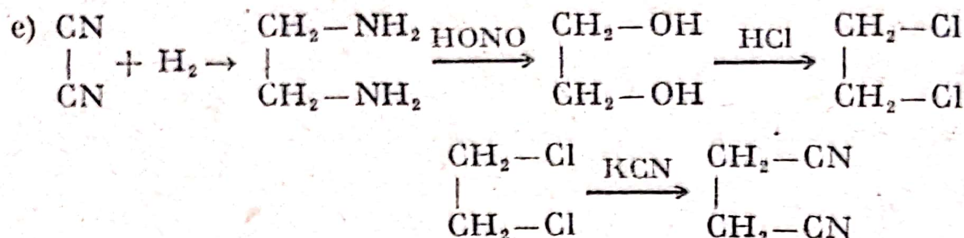




d) $CuSO_4 + 2\ KCN \rightarrow Cu(CN)_2 + K_2SO_4$



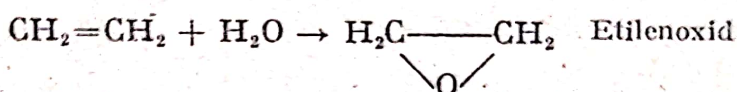
$2\ Cu(CN)_2 \rightarrow 2\ CuCN + (CN)_2$



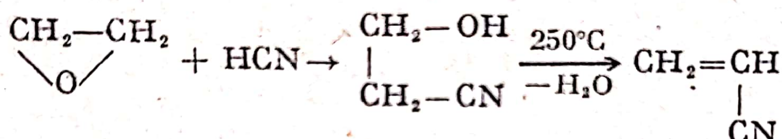
e) $(CN)_2 + H_2 \rightarrow CH_2NH_2\text{–}CH_2NH_2 \xrightarrow{HONO} CH_2OH\text{–}CH_2OH \xrightarrow{HCl} CH_2Cl\text{–}CH_2Cl$

$CH_2Cl\text{–}CH_2Cl \xrightarrow{KCN} CH_2CN\text{–}CH_2CN$

2. O metodă industrială de obţinere a acrilonitrilului, pleacă de la etenă, conform schemei:



$CH_2{=}CH_2 + H_2O \rightarrow H_2C\text{—}CH_2$ (cu punte –O–) Etilenoxid



$CH_2\text{—}CH_2$ (cu punte –O–) $+ HCN \rightarrow CH_2OH\text{–}CH_2CN \xrightarrow[-H_2O]{250°C} CH_2{=}CH\text{–}CN$

Acrilonitrilul obţinut se copolimerizează cu butadiena, produsul rezultat avînd un conţinut în azot de 5,22%. Să se calculeze raportul molar de butadienă ; acrilonitrilul din structura copolimerului şi cantitatea de etenă necesară pentru obţinerea unei tone de copolimer.

Soluţie :

Se calculează raportul molar butadienă : acrilonitril :

100 g copolimer .... 5,22 g azot
x .... 14 g azot

$$x = \frac{1400}{522} = 268{,}199$$

Masa merului = 268,199
Masa acrilonitrilului = 53
Masa butadienei din mer = 216

$$\frac{216}{54} = 4 \text{ molecule de butadienă într-un mer}$$

$$\frac{4 \text{ butadienă}}{1 \text{ acrilonitril}} = 4.$$

Cantitatea de etenă necesară pentru obţinerea unei tone copolimer se calculează astfel:

268,199 kg mer .... 53 kg acrilonitril
1 000 kg polimer x

x = 197,61 kg acrilonitril

53 kg acrilonitril .... 28 kg etenă
197,61 kg .... y

$y = 104{,}39$ kg etenă.

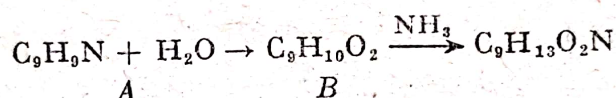
3. O substanță A, cu formula moleculară C_9H_9N formează prin hidroliză o substanță B cu formula : $C_9H_{10}O_2$. Prin distilarea uscată a sării de amoniu a compusului B, se obține o substanță C, care cu o soluție acțiunea de brom formează compusul D. Prin acțiunea acidului azotos asupra lui D se obține compusul E, care prin oxidare, dă un acid dicarboxilic, F, cu formula moleculară $C_8H_6O_4$. Se cere :

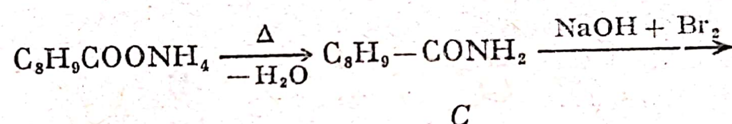
a) Să se stabilească schema reacțiilor ce au loc ;

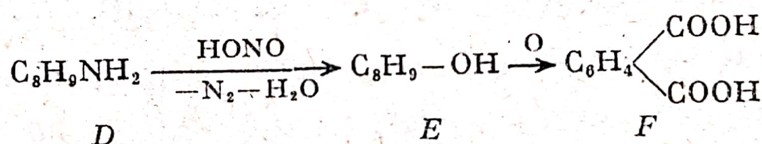
b) Să se stabilească formulele compușilor C, D, E ;

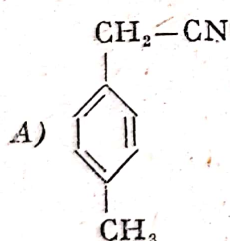
c) Să se precizeze structura compușilor A, B, C, D, E, știind că substanța F este acidul tereftalic.

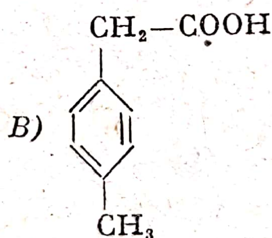
Soluție :

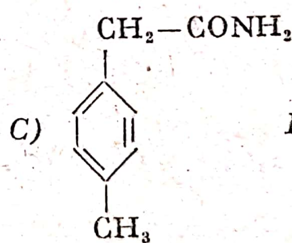


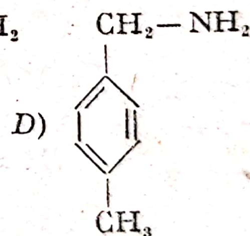


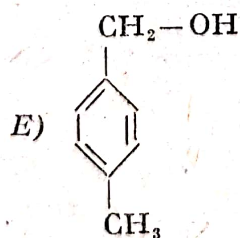


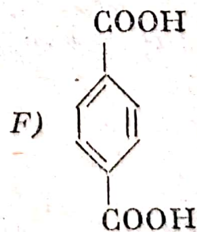








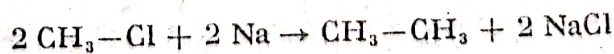




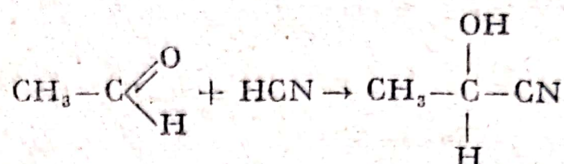
4. Să se scrie 14 ecuații, ce reprezintă reacții chimice prin care se mărește catena de atomi de carbon.

Soluție :

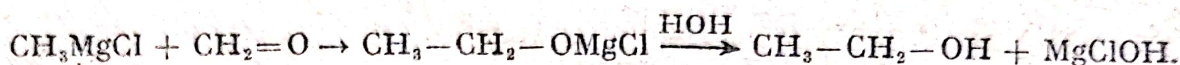
1) Sinteze Würtz :



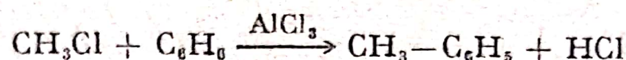
2) Sinteze de cianhidrine



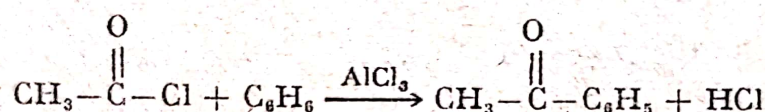
3) Adiție de compuși organomagnezieni la aldehide și cetone:



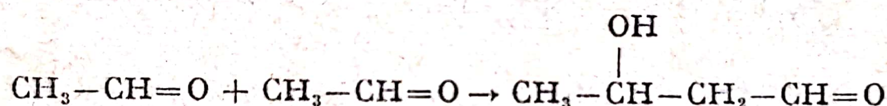
4) Reacții de alchilare Friedel Crafts:



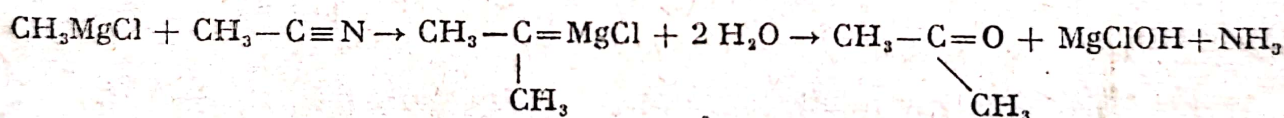
5) Reacții de acilare Friedel Crafts:



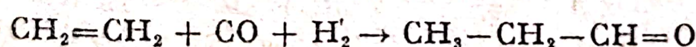
6) Condensarea aldehidelor și cetonelor între ele:



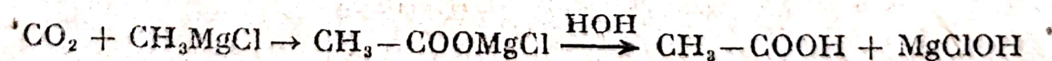
7) Adiție de compuși organomagnezieni la nitrili:



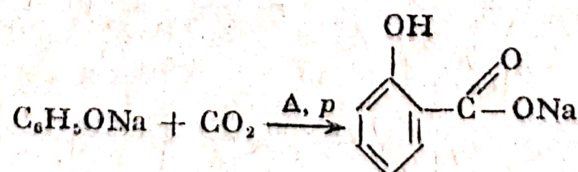
8) Sinteze „oxo"



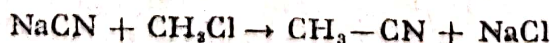
9) Carboxilarea RMgX → acizi

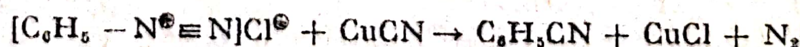


10) Carboxilarea fenoxizilor



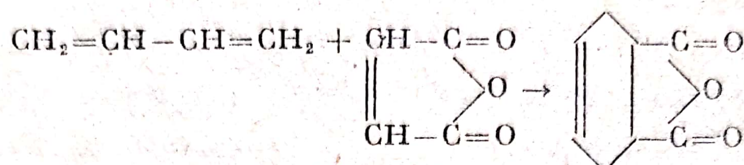
11) Sinteze de nitrili:



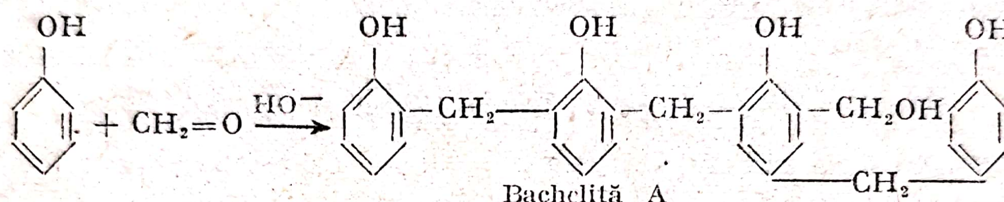


12) Polimerizarea $3\ C_2H_2 \xrightarrow{600-800^\circ C} C_6H_6$:

13) Cicloadiţii 1, 4 :



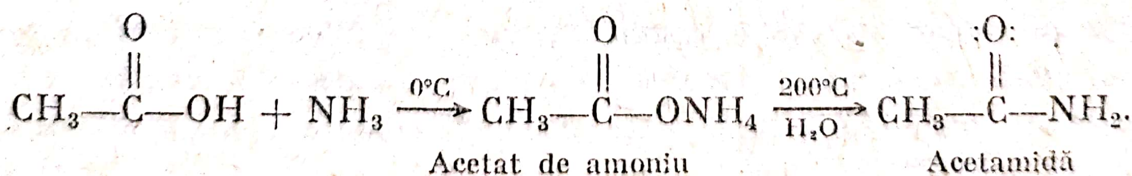
14) Policondensare (fenol cu CH_2O) :



3.9. AMIDE $R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH_2$

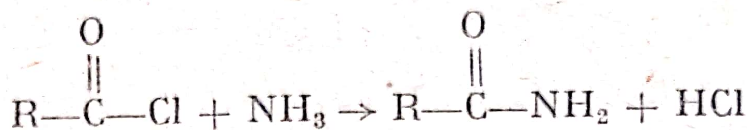
Definiţie : Sînt derivaţi funcţionali ai acizilor carboxilici care conţin în locul grupei OH a carboxilului o grupă NH_2. Numele lor se formează adăugînd la numele acidului (rădăcina cuvîntului) cuvîntul amidă. De exemplu : acetamidă, benzamidă.

Metode de preparare : 1) Prin deshidratarea sărurilor de amoniu ale acizilor carboxilici :

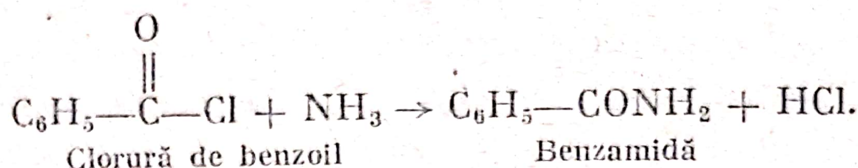


2) Din esteri şi NH_3 :

3) Din cloruri acide și NH_3:



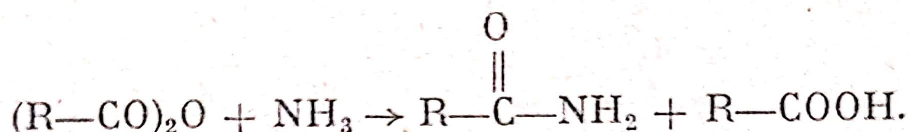
$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + NH_3 \rightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 + HCl$$



$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + NH_3 \rightarrow C_6H_5-CONH_2 + HCl.$$

Clorură de benzoil — Benzamidă

4) Din anhidride acide și NH_3

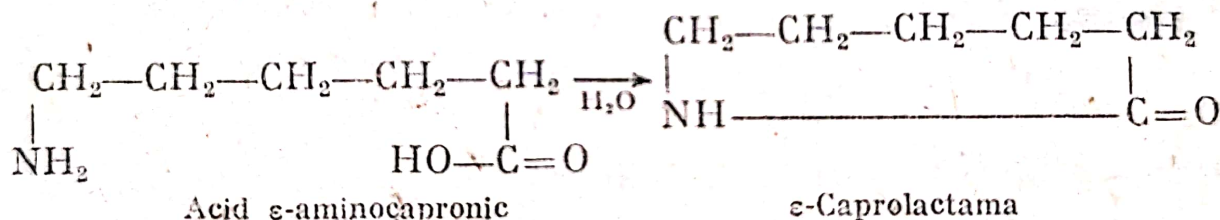


$$(R-CO)_2O + NH_3 \rightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 + R-COOH.$$

5) Hidroliza parțială a nitrililor:

$$R-C\equiv N + HOH \rightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2.$$

6) Condensarea aminoacizilor:



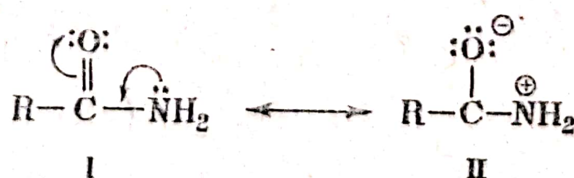
Acid ε-aminocapronic — ε-Caprolactama

Proprietăți: Dintre amide formamida este lichidă. Celelalte amide sînt substanțe solide, cristalizate.

Amidele acizilor inferiori sînt solubile în apă rece, cele ale acizilor superiori numai în apă caldă, din care pot fi recristalizate. Deși conțin în moleculă o grupă bazică $-NH_2$, formează soluții neutre.

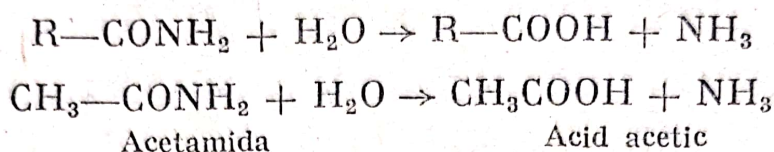
Lipsa lor de bazicitate se explică printr-o deplasare parțială a electronilor neparticipanți ai azotului spre grupa carbonil vecină.

Structura electronică reală este deci intermediară între structurile mezomere I și II:



Din structurile mezomere de mai sus se vede că electronii neparticipanţi de la azot nu sînt disponibili pentru legarea unui proton, atomul de azot nu are deci proprietăţi bazice.

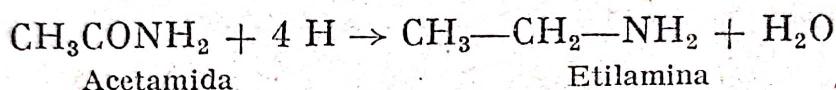
Prin hidroliză cu acizi sau baze, amidele se transformă în acizi carboxilici :



$$R{-}CONH_2 + H_2O \rightarrow R{-}COOH + NH_3$$

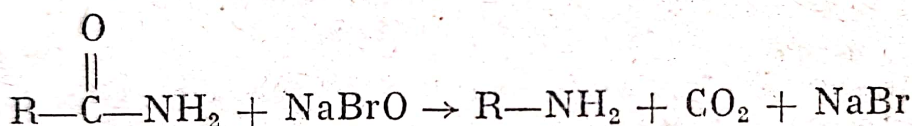
$$\underset{\text{Acetamida}}{CH_3{-}CONH_2} + H_2O \rightarrow \underset{\text{Acid acetic}}{CH_3COOH} + NH_3$$

Reducerea energică a amidelor (de exemplu cu sodiu şi alcool absolut) duce la obţinerea de amine primare cu acelaşi număr de atomi de carbon în moleculă ca şi amida :



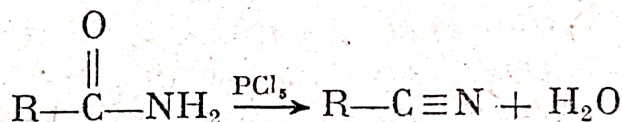
$$\underset{\text{Acetamida}}{CH_3CONH_2} + 4\,H \rightarrow \underset{\text{Etilamina}}{CH_3{-}CH_2{-}NH_2} + H_2O$$

Degradarea Hofmann a amidelor duce la amine :



$$R{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}NH_2 + NaBrO \rightarrow R{-}NH_2 + CO_2 + NaBr$$

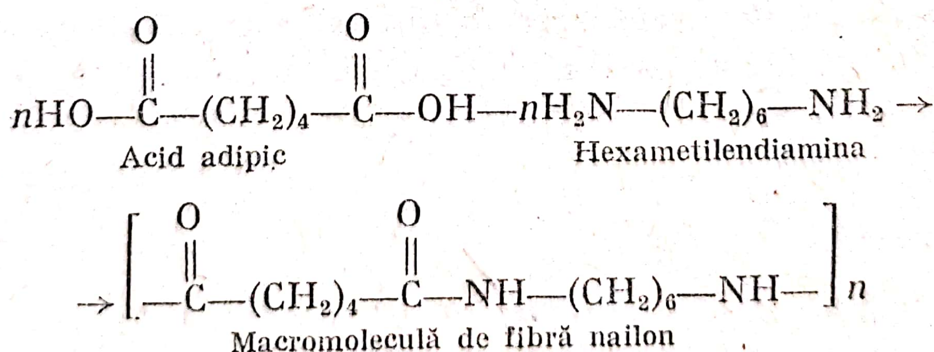
Prin deshidratare formează nitrilii :



$$R{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}NH_2 \xrightarrow{PCl_5} R{-}C{\equiv}N + H_2O$$

Fibre poliamidice

Prin încălzirea acidului adipic cu hexametilendiamina se formează macromolecule filiforme printr-o reacţie de policondensare

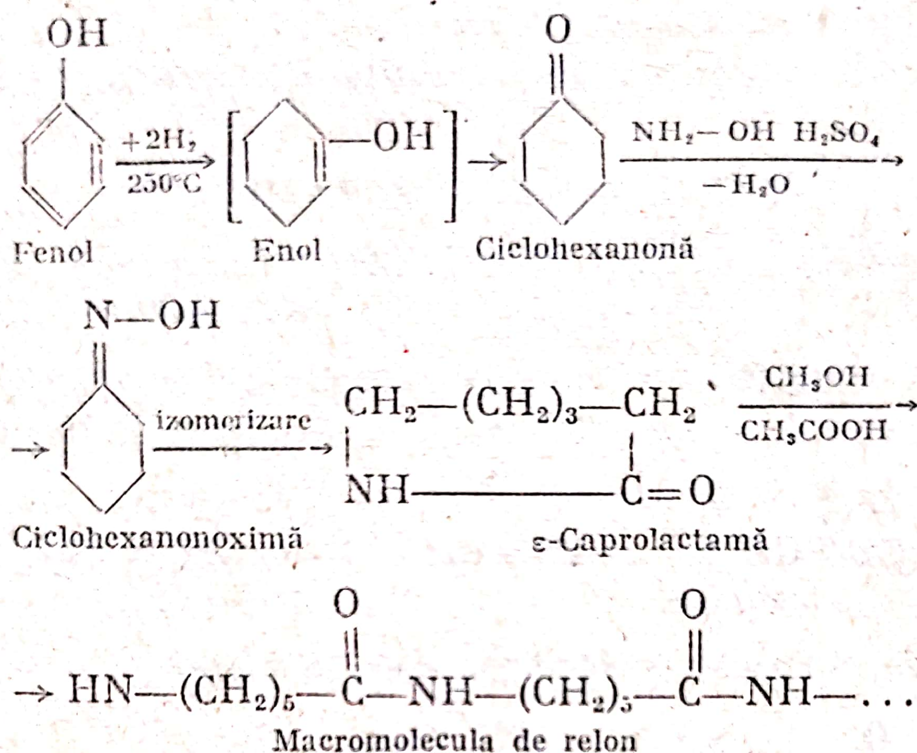


$$\underset{\text{Acid adipic}}{nHO{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}(CH_2)_4{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}OH}{-}\underset{\text{Hexametilendiamina}}{nH_2N{-}(CH_2)_6{-}NH_2} \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{\text{Macromoleculă de fibră nailon}}{\left[{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}(CH_2)_4{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}NH{-}(CH_2)_6{-}NH{-}\right]_n}$$

Fibrele fabricate din această poliamidă se numesc fibre nailon. O altă poliamidă utilizată pentru obţinerea de fibre sintetice numită relon

(capron sau perlon L) se fabrică pornindu-se de la fenol, la Combinatul chimic de la Săvinești :



Fibrele poliamidice sînt rezistente la solicitări mecanice, nu însă la căldură deoarece se topesc ușor.

Procedee de filare. a) Filarea în topitură se aplică materialelor rezistente la căldură și care dau topituri fluide.

b) Filarea în soluție cuprinde 2 variante :

— filarea uscată în care întărirea se face prin evaporarea solventului :

— filarea umedă în care întărirea firului se face într-o baie de precipitare.

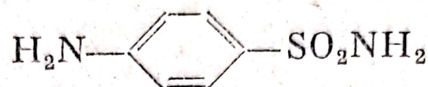
Firele obținute prin aceste procedee sînt supuse procesului de etirare. Etirarea constă într-o alungire mecanică a firului de 2, 3 ori mai mare decît cea inițială. În modul acesta macromoleculele filiforme se orientează paralel, de asemenea cresc flexibilitatea și rezistența mecanică.

Fibrele de tip nylon și relon se obțin prin procedeul de filare în topitură.

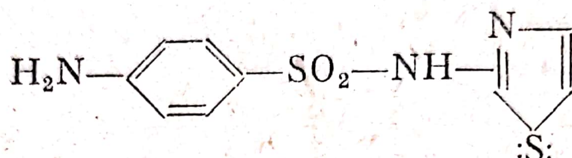
3.9.1. Sulfamide

Interes deosebit în chimioterapie îl prezintă sulfamidele (mai corect sulfonamidele) substanțe aromatice care conțin grupa sulfonamidă $—SO_2NH_2$.

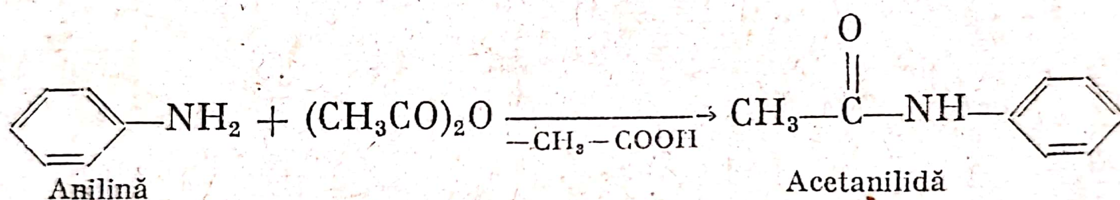
Sulfamidele sînt deosebit de eficiente împotriva maladiilor produse de coci, cum sînt: streptococul, pneumococul, stafilococul. Cea mai simplă sulfamidă este sulfanilamida, sau amida acidului paraaminobenzen sulfonic:

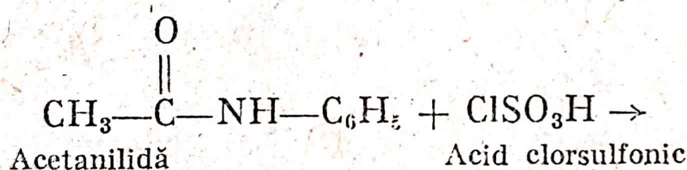


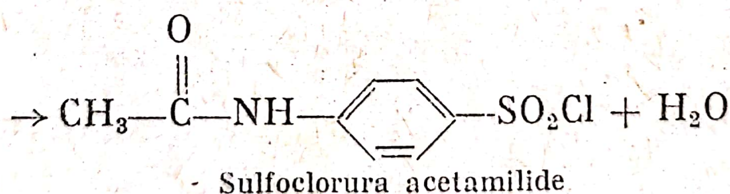
Mult mai eficace în caz de infecție este sulfatiazolul:

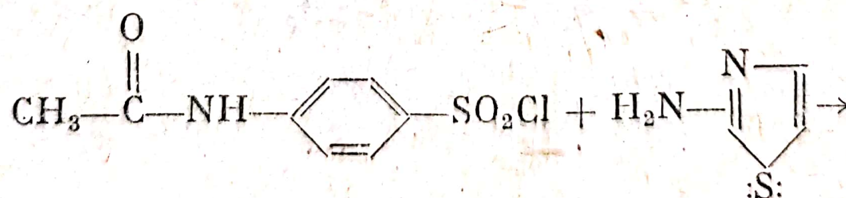


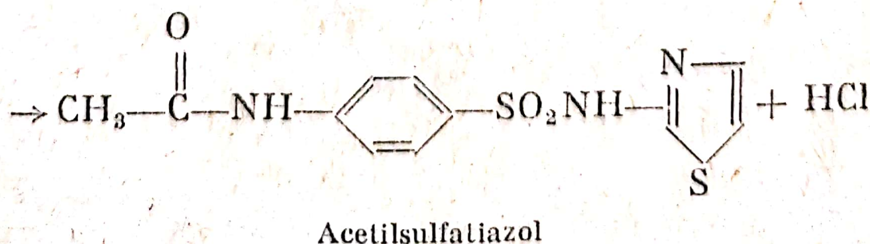
care se obține după cum urmează:

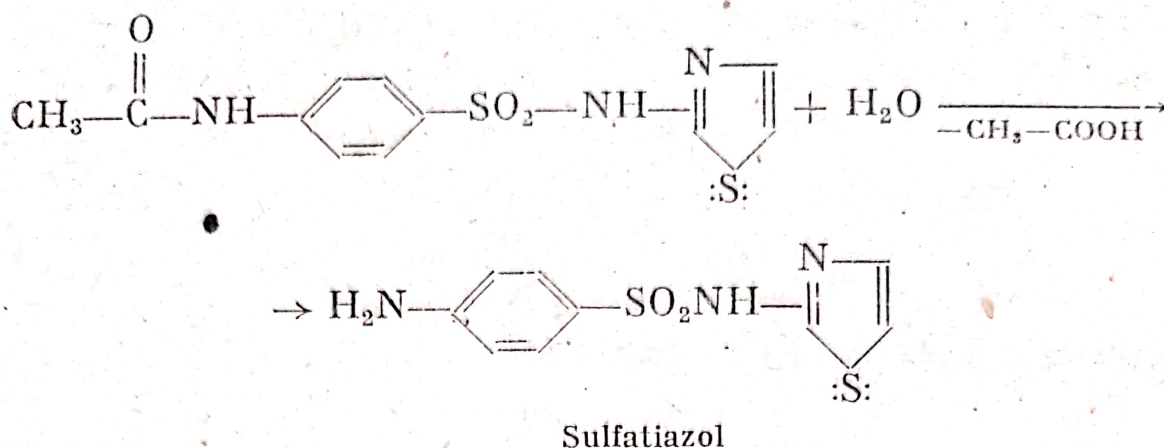






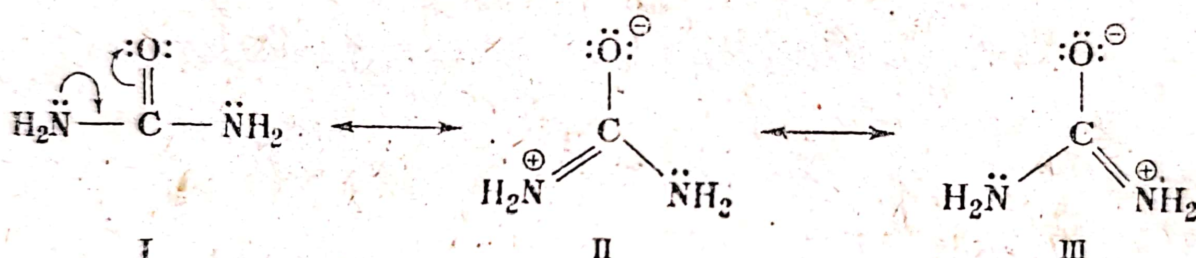






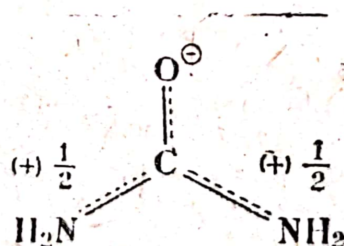
Sulfatiazol

3.8.1. Ureea

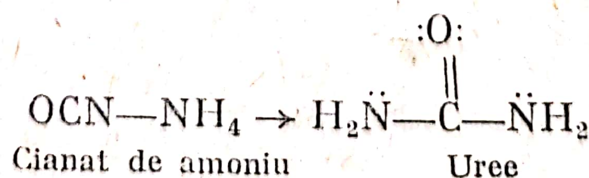


Structura I, II şi III sînt structuri limită mezomere.

Structura reală va fi intermediară :

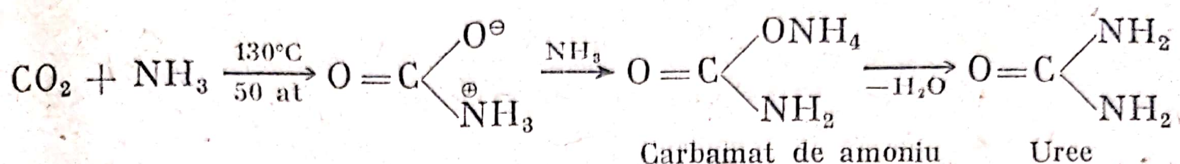


A fost obţinută de Wöhler în anul 1828 prin încălzirea cianatului de amoniu la 100°C, fiind prima substanţă organică sintetizată în laborator :



Ureea este unul din produşii de dezasimilaţie a substanţelor organice azotate din organism. Un om elimină zilnic 25—30 g uree prin urină.

Industrial se obține din CO_2 și NH_3 :

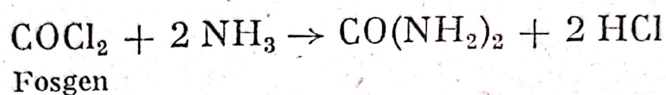


$$CO_2 + NH_3 \xrightarrow[50\ at]{130°C} O{=}C\begin{matrix} O^{\ominus} \\ \overset{\oplus}{N}H_3 \end{matrix} \xrightarrow{NH_3} O{=}C\begin{matrix} ONH_4 \\ NH_2 \end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} O{=}C\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$$

Carbamat de amoniu   Uree

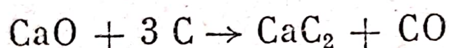
Procedeul acesta se aplică în țara noastră la Combinatul Victoria (Făgăraș).

Se mai poate obține din fosgen :

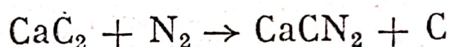


$$\underset{\text{Fosgen}}{COCl_2} + 2\,NH_3 \rightarrow CO(NH_2)_2 + 2\,HCl$$

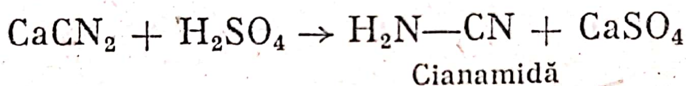
Hidroliza cianamidei :



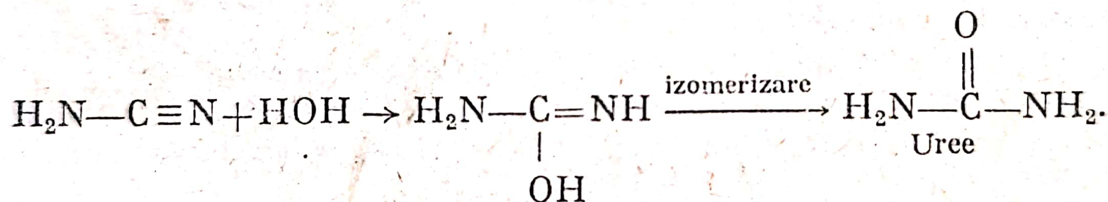
$$CaO + 3\,C \rightarrow CaC_2 + CO$$



$$CaC_2 + N_2 \rightarrow CaCN_2 + C$$



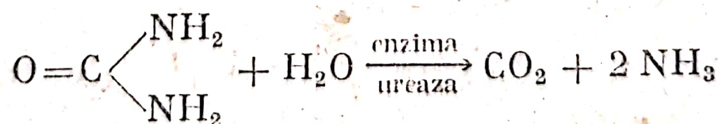
$$CaCN_2 + H_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{Cianamidă}}{H_2N{-}CN} + CaSO_4$$



$$H_2N{-}C{\equiv}N + HOH \rightarrow H_2N{-}\underset{\underset{OH}{|}}{C}{=}NH \xrightarrow{\text{izomerizare}} \underset{\text{Uree}}{H_2N{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}NH_2}.$$

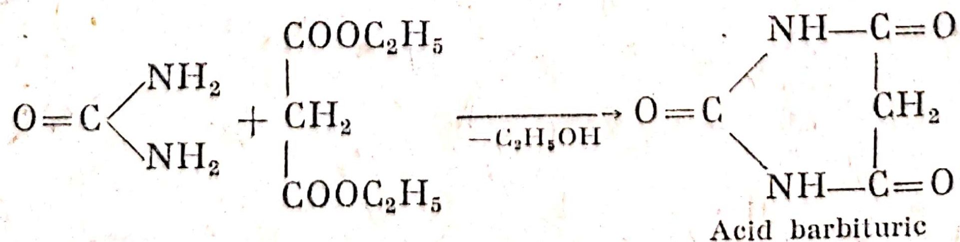
Proprietăți. Formează cristale incolore, solubile în apă, greu solubile în alcool. Deși are două grupe NH_2 în moleculă este o bază foarte slabă. Aceasta se datorește conjugării electronilor neparticipanți ai azotului cu electronii grupei carbonil.

Reacția de hidroliză



$$O{=}C\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} + H_2O \xrightarrow[\text{ureaza}]{\text{enzima}} CO_2 + 2\,NH_3$$

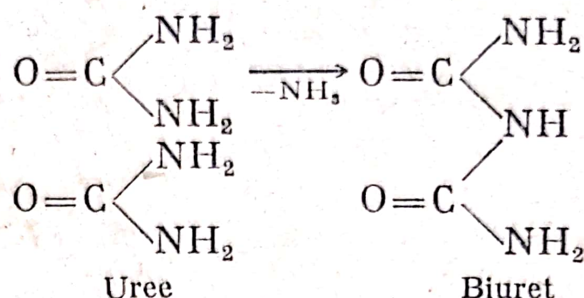
Prin condensare cu ester malonic formează acid barbituric :



$$O{=}C\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \xrightarrow{-C_2H_5OH} O{=}C\begin{matrix} NH{-}C{=}O \\ \quad\ \ | \\ \quad\ CH_2 \\ \quad\ \ | \\ NH{-}C{=}O \end{matrix}$$

Acid barbituric

Prin încălzire peste punctul de topire, ureea trece în biuret:



Uree Biuret

Biuretul conține grupe peptidice —C(=:O:)—NH— de aceea, cu $CuSO_4$ în mediu bazic dă o culoare albastru violet.

Prin condensarea ureei cu aldehidă formică se obțin rășini de uree cu proprietăți asemănătoare bachelitei. Cantități însemnate de uree se folosesc ca îngrășămînt cu azot.

Probleme

1. O substanță organică *A*, cu formula brută moleculară $C_6H_{12}O_2N_2$ este supusă următoarelor transformări:

a) Prin reducere formează o substanță: *B* $C_6H_{16}N_2$, cu caracter bazic.

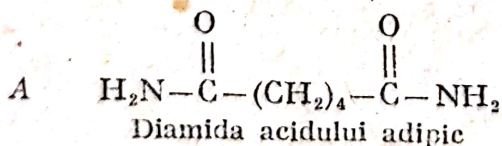
b) Prin hidroliză formează o substanță *C*, $C_6H_{10}O_4$, cu caracter acid.

c) Tratată cu NaBrO trece într-o substanță *D*, $C_4H_{12}N_2$ cu caracter bazic care se formează în natură prin putrezirea plantelor.

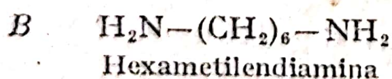
d) Substanța *D* tratată cu HONO formează o substanță *E* care prin încălzire cu H_2SO_4 concentrat trece într-o altă substanță *F* ce se polimerizează ușor. Substanțele *B* și *C* sînt monomeri folosiți în sinteza unei fibre sintetice.

Se cere: structura substanțelor *A*, *B*, *C*, *D*, *E*, *F*. Să se explice prin ecuații chimice, reacțiile de la punctele a, b, c, d.

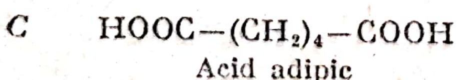
Soluție:

A

$H_2N-C(=O)-(CH_2)_4-C(=O)-NH_2$

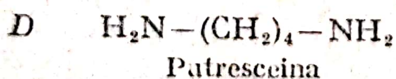
Diamida acidului adipic

B

$H_2N-(CH_2)_6-NH_2$

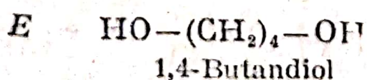
Hexametilendiamina

C

$HOOC-(CH_2)_4-COOH$

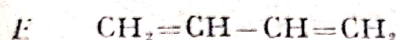
Acid adipic

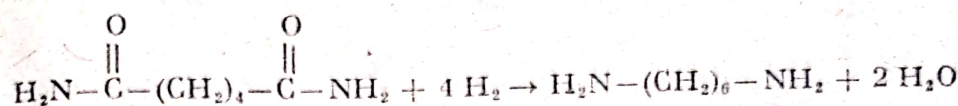
D

$H_2N-(CH_2)_4-NH_2$

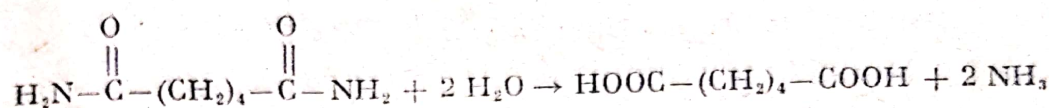
Putresceina

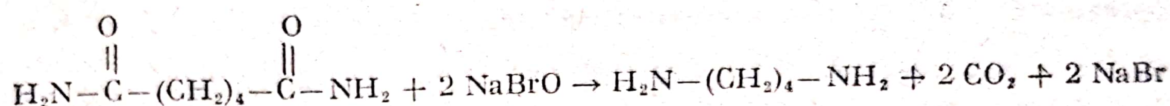
E

$HO-(CH_2)_4-OH$

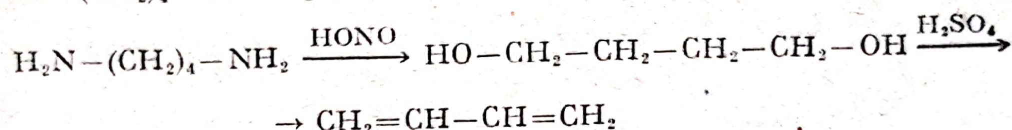
1,4-Butandiol











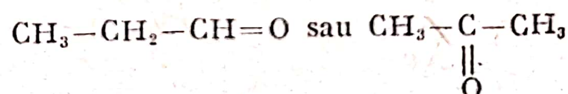
2. O substanță solidă neutră C_4H_9ON tratată cu Br_2 și NaOH dă o bază *B*. În urma reacției cu HNO_2, *B* se transformă într-o substanță neutră *C*, C_3H_8O, care cu $K_2Cr_2O_7$ în prezența H_2SO_4 se oxidează trecînd într-un lichid *D* : C_3H_6O.

Să se determine care sînt substanțele *A*, *B*, *C* și *D*, știind că *D* poate forma o oximă dar nu reduce soluția Fehling.

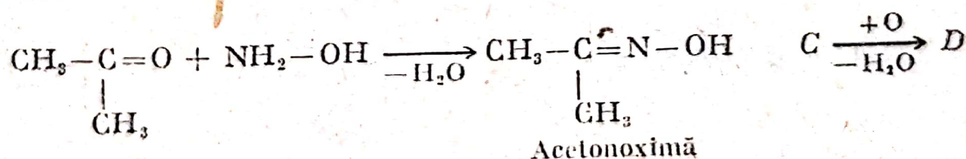
Să se scrie șirul ecuațiilor chimice corespunzătoare transformărilor și să se explice raționamentul folosit.

Soluție :

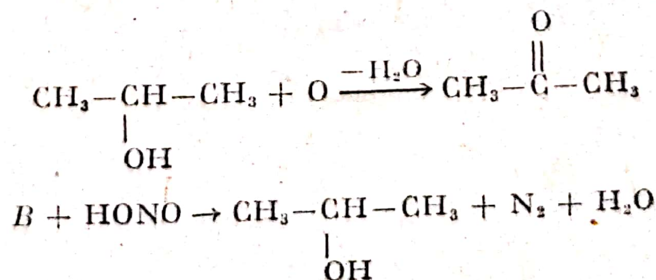
Dacă *D* are formula C_3H_6O poate fi o aldehidă sau cetonă :



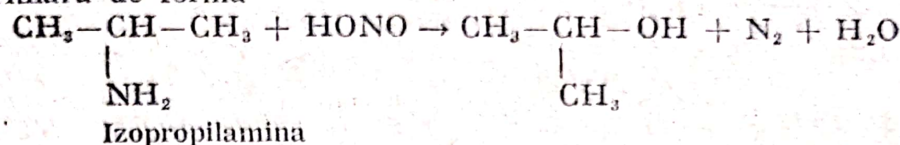
S-a spus că *D* nu reacționează cu soluția Fehling, reacție specifică aldehidelor ; rezultă că *D* este acetonă :



Substanța *C* va fi 2-propanol

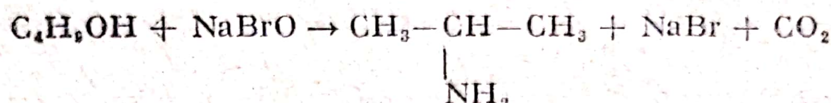


B este o amină primară de forma



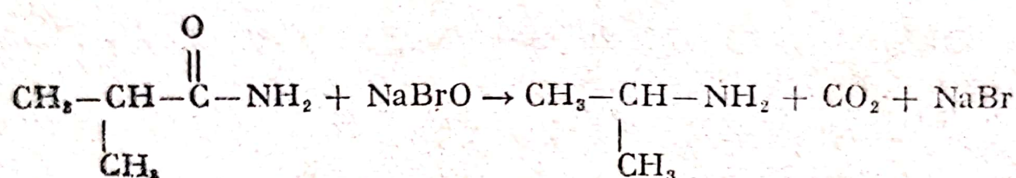
$$CH_3-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-CH_3 + HONO \rightarrow CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-OH + N_2 + H_2O$$

Izopropilamina



$$C_4H_9OH + NaBrO \rightarrow CH_3-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-CH_3 + NaBr + CO_2$$

Substanţa neutră de la care s-a plecat este o amidă de forma :

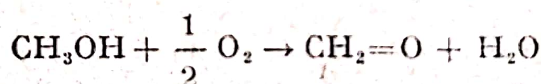


$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\overset{\overset{O}{||}}{C}-NH_2 + NaBrO \rightarrow CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-NH_2 + CO_2 + NaBr$$

3. Răşinile de uree se obţin prin policondensarea ureei cu formaldehidă, în prezenţă de acizi sau baze. Să se arate căile aplicate în industrie, de transformare a materiilor prime şi auxiliare în cele două substanţe utilizate în reacţia de policondensare. Să se scrie ecuaţia reacţiei de policondensare şi structurile polimerului în stadiu termoplastic şi în stadiu termorigid.

Soluţie :

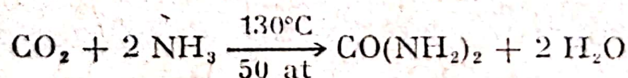
a) Cel mai utilizat procedeu industrial de fabricare a CH_2O, este procedeul oxidării catalitice a CH_3OH, la 600°C, în prezenţa de catalizatori metalici (Cu, Hg, Pt) după următoarele reacţii :



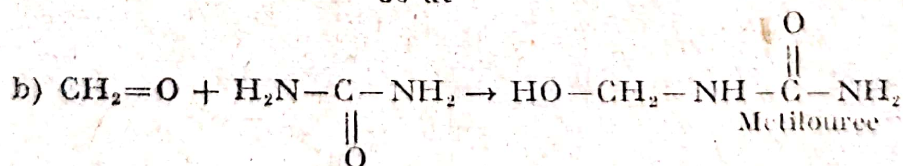
$$CH_3OH + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CH_2{=}O + H_2O$$

$$CH_3OH \rightarrow CH_2{=}O + H_2$$

ureea se obţine industrial din CO_2 şi NH_3 conform ecuaţiei :

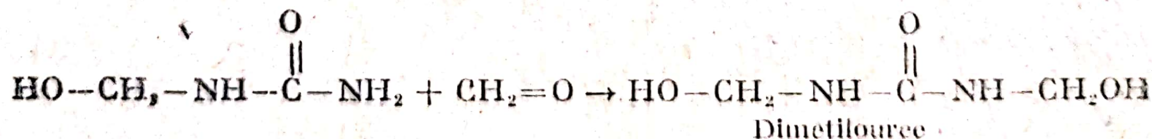


$$CO_2 + 2\,NH_3 \xrightarrow[50\ at]{130°C} CO(NH_2)_2 + 2\,H_2O$$



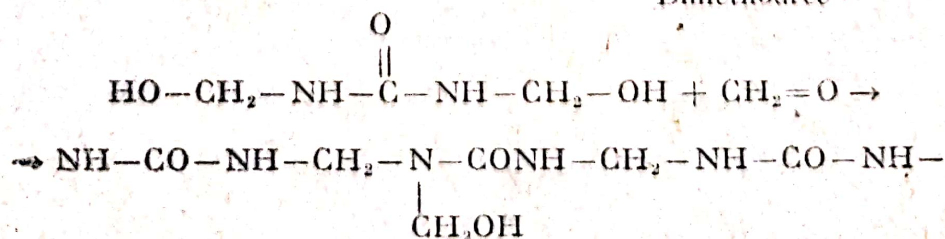
$$b)\ CH_2{=}O + H_2N-\underset{\underset{O}{||}}{C}-NH_2 \rightarrow HO-CH_2-NH-\overset{\overset{O}{||}}{C}-NH_2$$

Metilouree



$$HO-CH_2-NH-\overset{\overset{O}{||}}{C}-NH_2 + CH_2{=}O \rightarrow HO-CH_2-NH-\overset{\overset{O}{||}}{C}-NH-CH_2OH$$

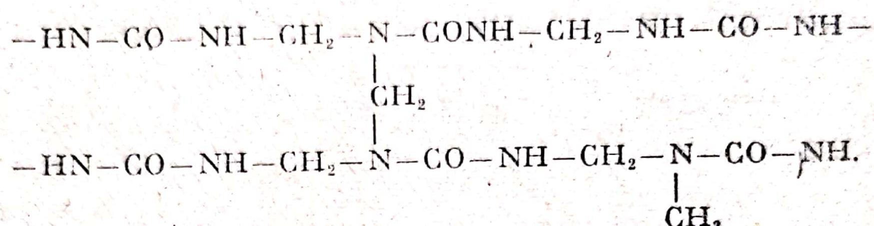
Dimetilouree



$$HO-CH_2-NH-\overset{\overset{O}{||}}{C}-NH-CH_2-OH + CH_2{=}O \rightarrow$$

$$\rightarrow NH-CO-NH-CH_2-\underset{\underset{CH_2OH}{|}}{N}-CONH-CH_2-NH-CO-NH-$$

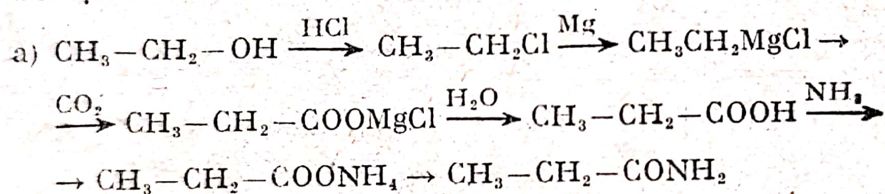
Rășină de uree (stadiul primar, termoplastic). Acest produs termoplastic poate fi amestecat prin malaxare, cu diferite materiale de umplutură, de exemplu cu pulbere de celuloză, pulberi minerale sau coloranți. Masa astfel obținută poate fi presată în forme de metal. La încălzire, mai multe macromolecule de tipul arătat mai sus se unesc între ele prin eliminarea de apă între grupele CH_2OH și grupe NH din molecule vecine. Se obține astfel o rășină termorigidă, compusă din macromoleculele tridimensionale, insolubile și infuzibile:

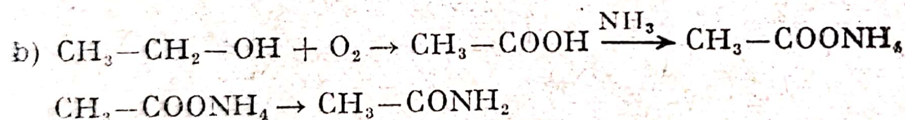


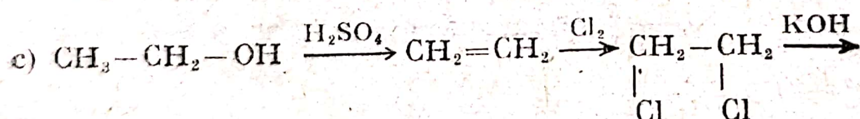
Rășină de uree

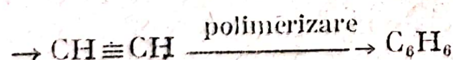
4. Să se propună ecuații chimice pentru următoarele transformări ale etanolului în amidele acizilor propionic, acetic, benzoic și *o*-ftalic. Cum se trece de la ftalimidă la metil amină (metoda Gabriel de preparare amine).

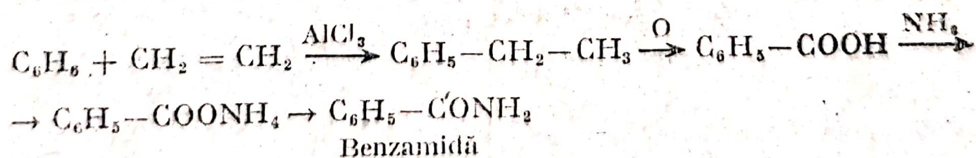
Soluție:

a) 

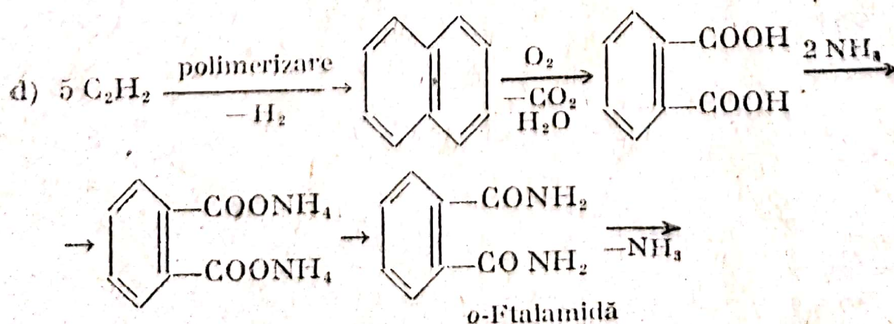
b) 

c) 

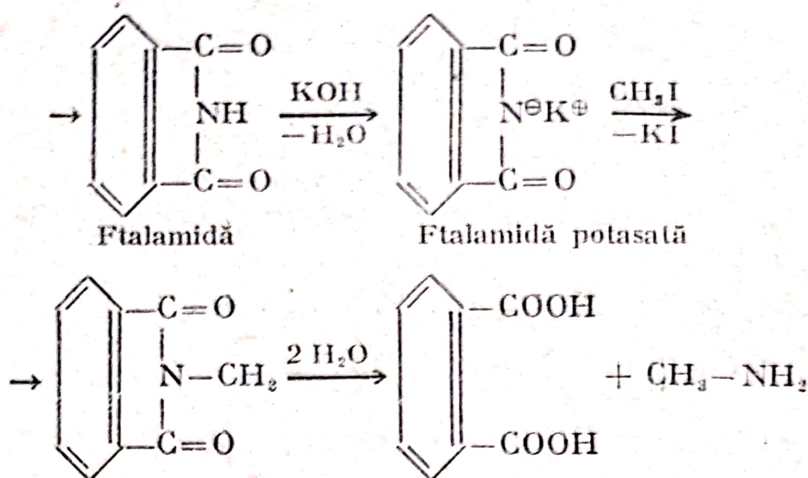




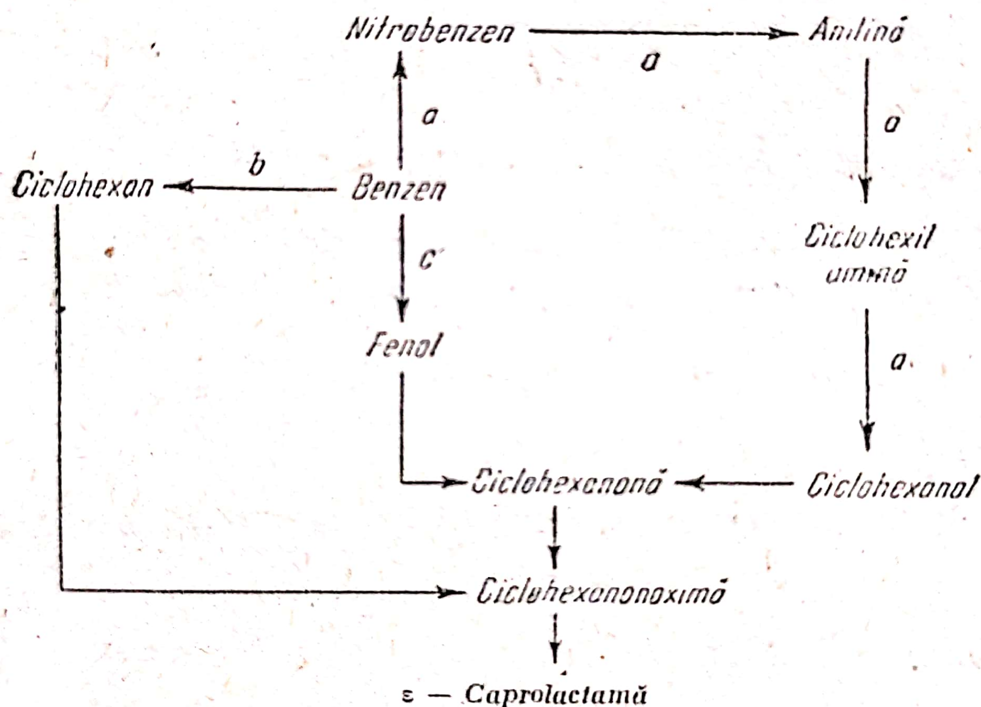
Benzamidă

d) 

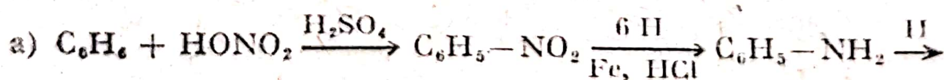
o-Ftalamidă



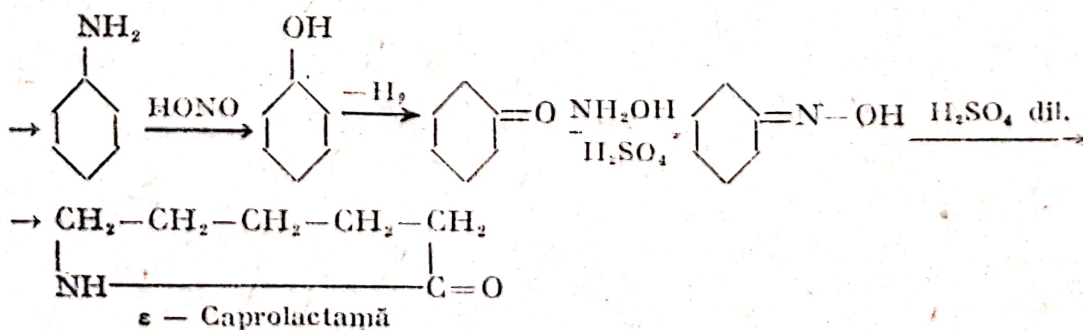
5. Caprolactama, utilizată în obţinerea fibrei relon, se poate obţine prin mai multe metode, avînd ca punct de plecare benzenul. Pe baza unor tipuri de reacţii cunoscute, să se scrie ecuaţiile transformărilor care au loc urmînd indicaţiile de mai jos:

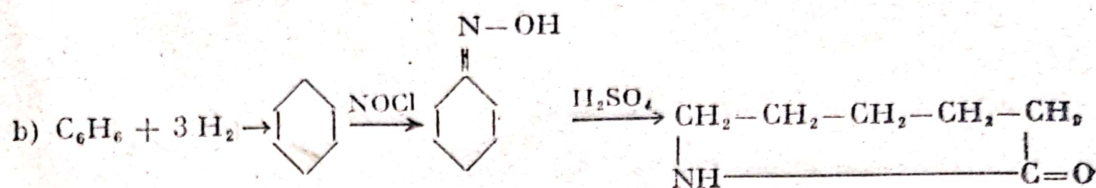


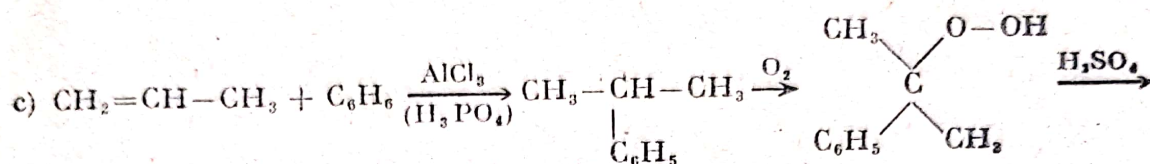
Soluţie:

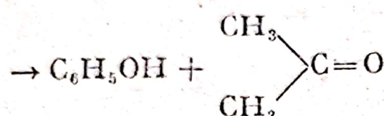


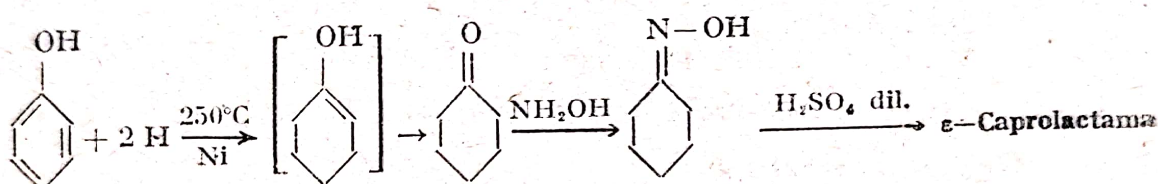
a) $C_6H_6 + HONO_2 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5-NO_2 \xrightarrow[Fe,\ HCl]{6\ H} C_6H_5-NH_2 \xrightarrow{H}$



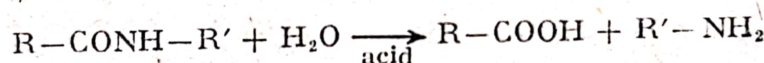








6. Se știe ca amidele, prin fierbere cu soluții apoase de acizi, se transformă într-un acid carboxilic și o amină:



$$R-CONH-R' + H_2O \xrightarrow[\text{acid}]{} R-COOH + R'-NH_2$$

a) Ce se poate deduce din faptul că un compus *A* ($C_6H_{13}NO$) formează în aceste condiții un acid carboxilic, $C_4H_8O_2$ și o amină primară C_2H_7N?

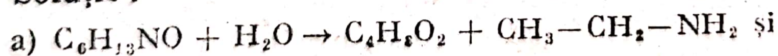
b) Ce concluzii structurale se pot trage din observația că un compus *B* ($C_6H_{11}NO_2$) formează, de asemenea, un acid carboxilic $C_3H_4O_2$ și o amină primară, C_3H_9NO?

c) În aceleași condiții compusul *C* ($C_6H_{13}NO_2$) nu reacționează. Să se scrie formula structurală a compusului *C*.

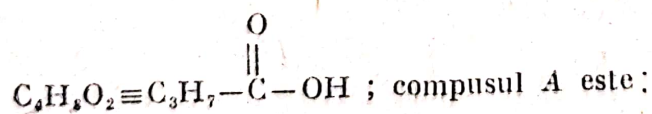
d) În aceleași condiții compusul *D* ($C_6H_{11}NO_2$) reacționează formînd un singur produs, $C_6H_{13}NO_3$, care are caracteristicile chimice atît ale unui acid carboxilic, cît și ale unei amine. Să se scrie structura posibilă a compusului *D*.

Soluție:

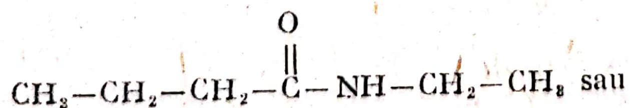
a) $C_6H_{13}NO + H_2O \rightarrow C_4H_8O_2 + CH_3-CH_2-NH_2$ și

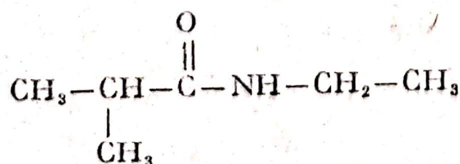


$$C_4H_8O_2 \equiv C_3H_7-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH$$; compusul *A* este:



$$CH_3-CH_2-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH-CH_2-CH_3$$ sau

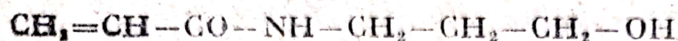




$$CH_3-\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{CH}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH-CH_2-CH_3$$

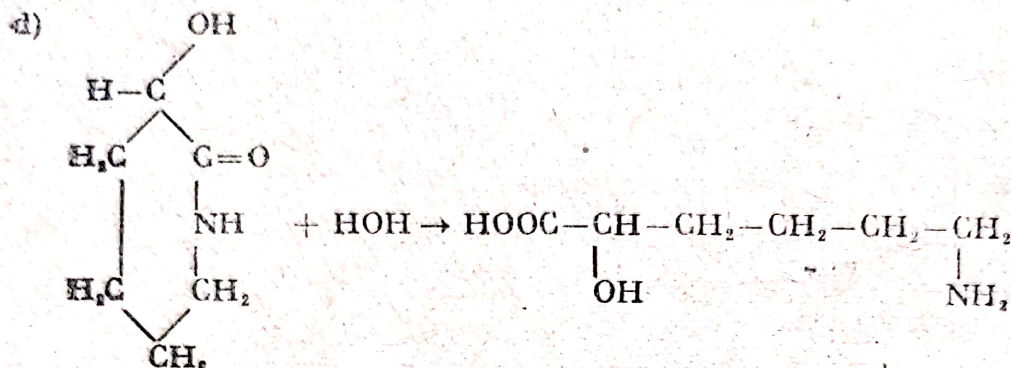
b) $C_6H_{11}NO_2 + H_2O \rightarrow CH_2{=}CH{-}COOH + H_2N{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$

Compusul *B* este:



c) $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}NO_2$ 1-Nitrohexan

d)



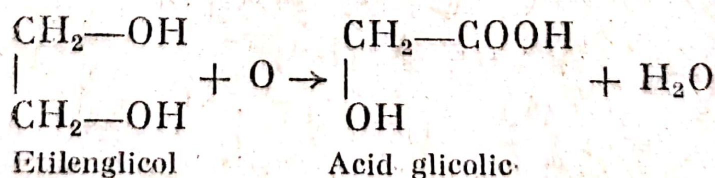
3.10. HIDROXIACIZI

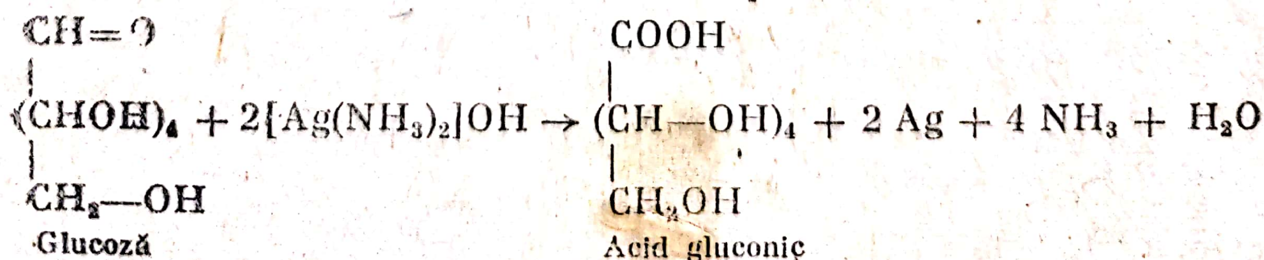
Sînt substanțe organice care conțin în moleculă atît grupe OH, cît și grupe —COOH.

Se deosebesc două grupe principale de hidroxiacizi: acizi-alcooli, ce conțin una sau mai multe grupe —OH — legate de o catenă saturată și acizi-fenoli, care conțin una sau mai multe grupe —OH — legate de un inel benzenic sau de un alt inel aromatic.

3.10.1. Acizi-alcooli

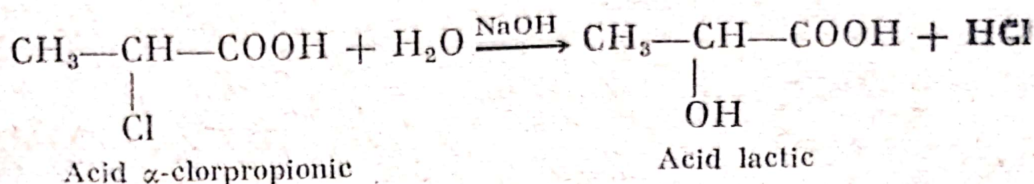
Preparare: 1) Metode oxidative:

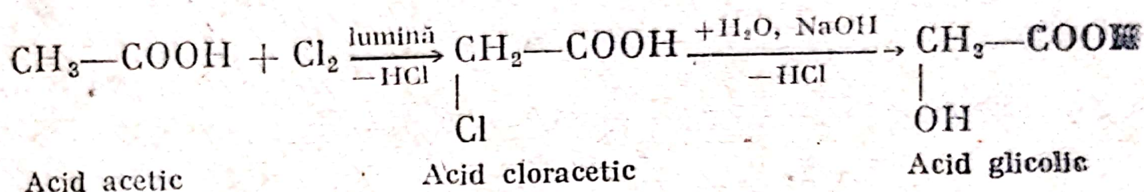




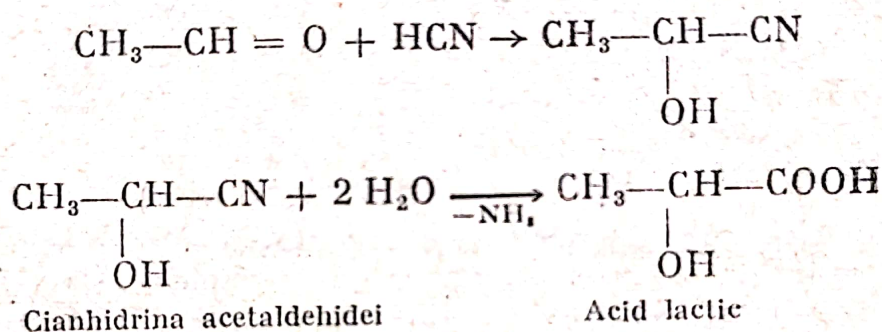
2) Reacţii de hidroliză

a) Din acizi α-halogenaţi

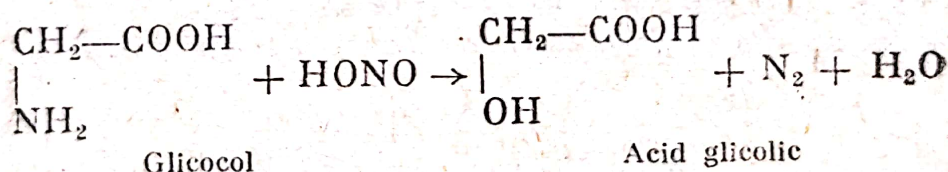




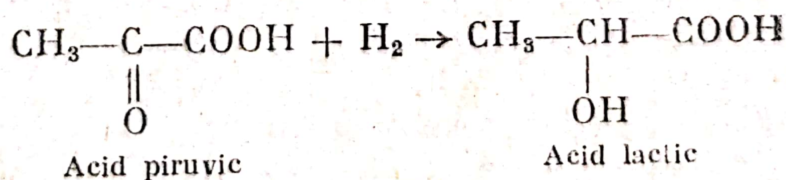
b) Prin hidroliza cianhidrinelor cu acizi sau baze diluate:



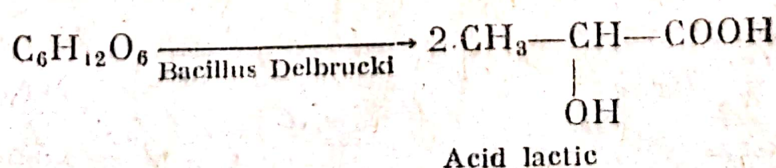
3) Din aminoacizi trataţi cu acid azotos



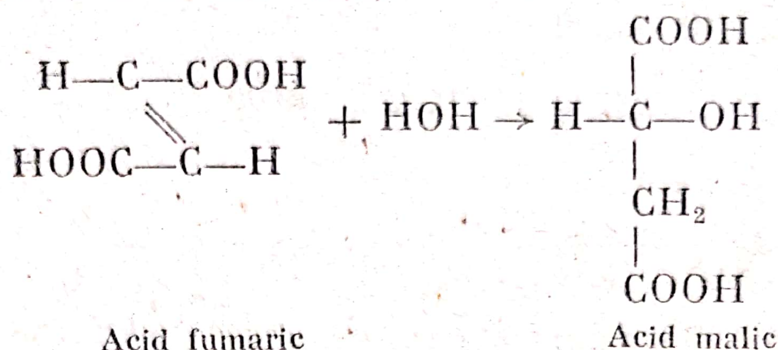
4) Reducerea acizilor cetonici



5) Metode fermentative

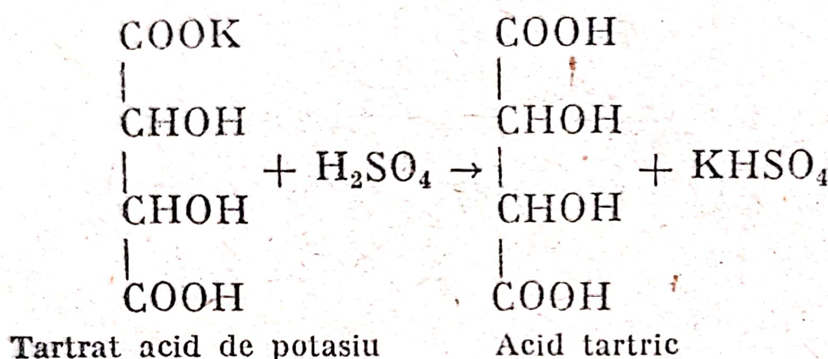


6) **Adiția** apei la acizi nesaturați dicarboxilici



Acid fumaric Acid malic

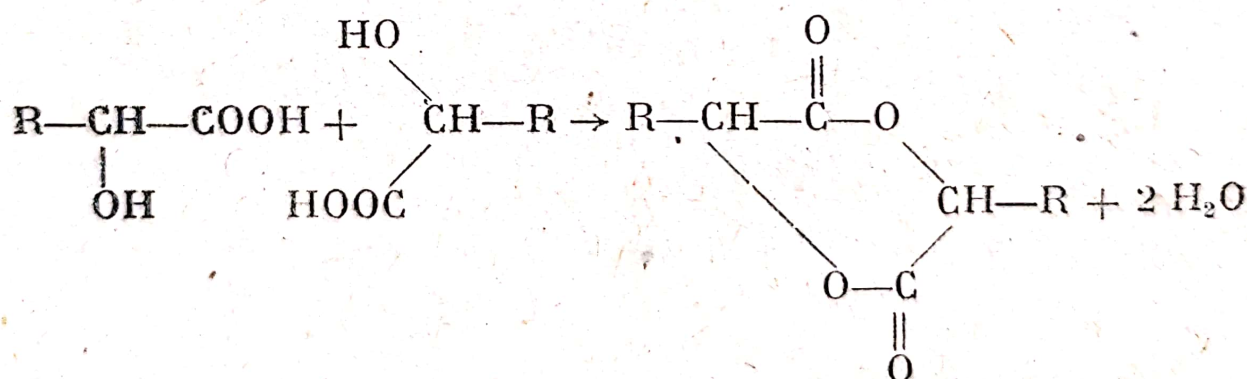
7) **Din** sărurile lor, tratate cu acid sulfuric



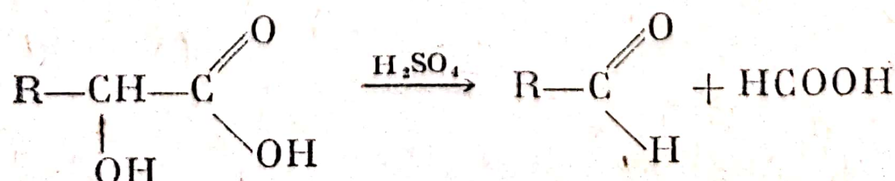
Tartrat acid de potasiu Acid tartric

Proprietăți. Sînt substanțe solide cristalizate, foarte solubile în apă. Ei participă la reacțiile celor două grupe funcționale —OH și —COOH. Grupa —OH, ca și halogenii, este atrăgătoare de electroni (efect: inductiv — I). Introducerea ei în molecula unui acid, aduce o creștere a constantei de aciditate, iar influența grupării —OH este cu atît mai mare cu cît aceasta este mai aproape de carboxil.

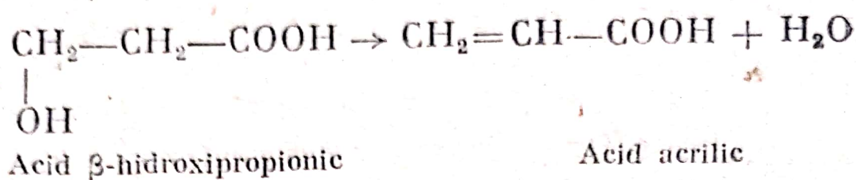
Prin condensare intermoleculară α — acizii-alcooli formează lactide:



Încălziți cu un acid mineral, pierd ușor acid formic:



Prin încălzire β-hidroxiacizii trec în acizi nesaturați :

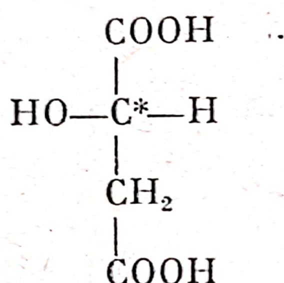


$$CH_2—CH_2—COOH \rightarrow CH_2{=}CH—COOH + H_2O$$

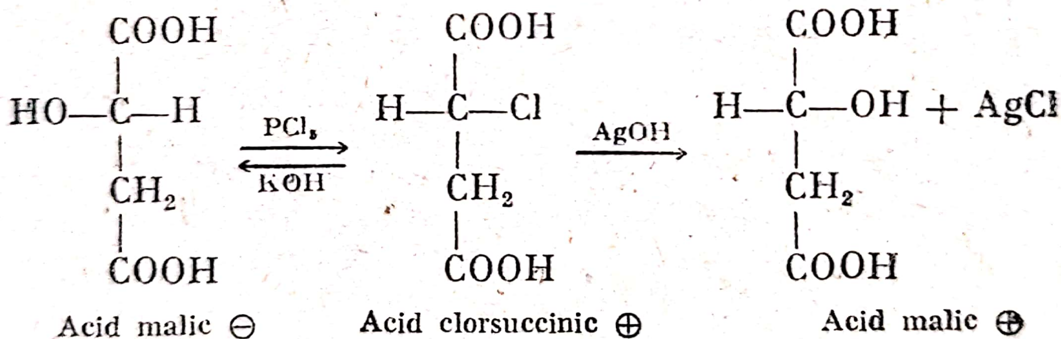
Acid β-hidroxipropionic — Acid acrilic

Acizii-alcooli în natură. În plante și în animale, se găsesc numeroși acizi-alcooli, proveniți din transformările chimice ale substanțelor conținute sau introduse ca hrană în aceste organisme vii (proces numit metabolism).

Acidul malic se află în mere verzi și struguri. Prezintă un atom de carbon asimetric, de aceea este optic activ :



În reacție cu PCl_5 și Ag_2O acidul malic ⊖ se transformă în acid malic ⊕

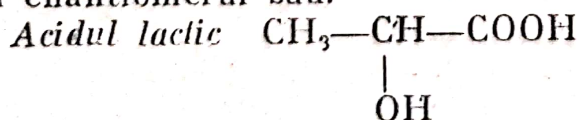


Acid malic ⊖ — Acid clorsuccinic ⊕ — Acid malic ⊕

Este evident că în una din aceste reacții de substituție are loc o inversie a configurației atomului de carbon asimetric, numită inversie Walden. În cealaltă reacție (fără a se preciza în care) configurația se conservă.

Prin două substituții succesive la carbonul asimetric, din care una comportă o inversie Walden, un compus optic activ poate fi transformat în enantiomerul său.

Acidul lactic $CH_3—CH(OH)—COOH$



Se formează în mușchii animalelor după un efort muscular intens, în absența aerului. Acidul lactic din mușchi provine din glucoză, printr-o

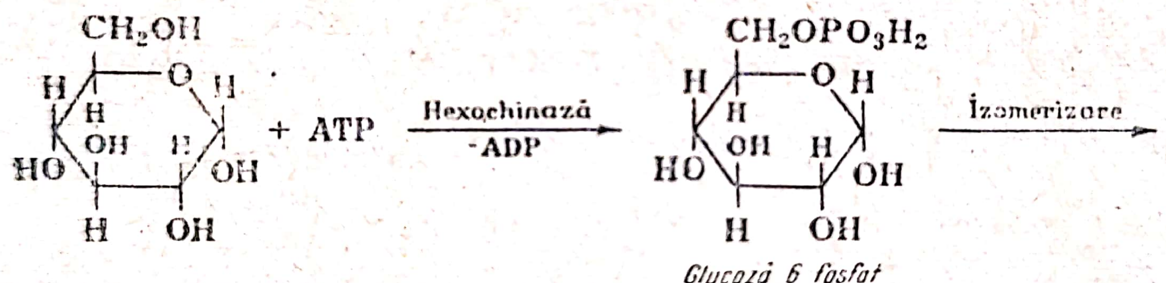
reacţie chimică catalizată de o enzimă (reacţie enzimatică). Se găseşte în iaurt şi lapte acru, provenind din lactoza conţinută în lapte. În murături şi în zeama lor, ia naştere din zaharidele conţinute în legume (varză, castraveţi) sub influenţa unor enzime produse de nişte microorganisme mult răspîndite în natură (bacterii lactice); procesul se numeşte fermentaţie lactică.

Degradările cu finalitate energetică au loc la organismele superioare, atît în condiţii anaerobe, cît şi în condiţii aerobe.

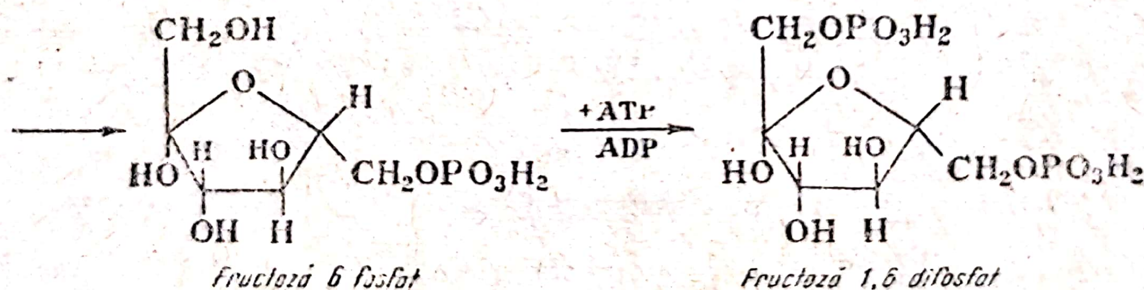
Ansamblul reacţiilor şi compuşilor de degradare, formaţi în condiţii anaerobe pînă la acid lactic, constituie procesul numit glicoliză sau secvenţa Emdden-Meyerhof.

Glicoliza parcursă pînă la stadiul penultim, acidul piruvic, are loc în citoplasmă şi poate fi împărţită în două grupe de reacţii consecutive:

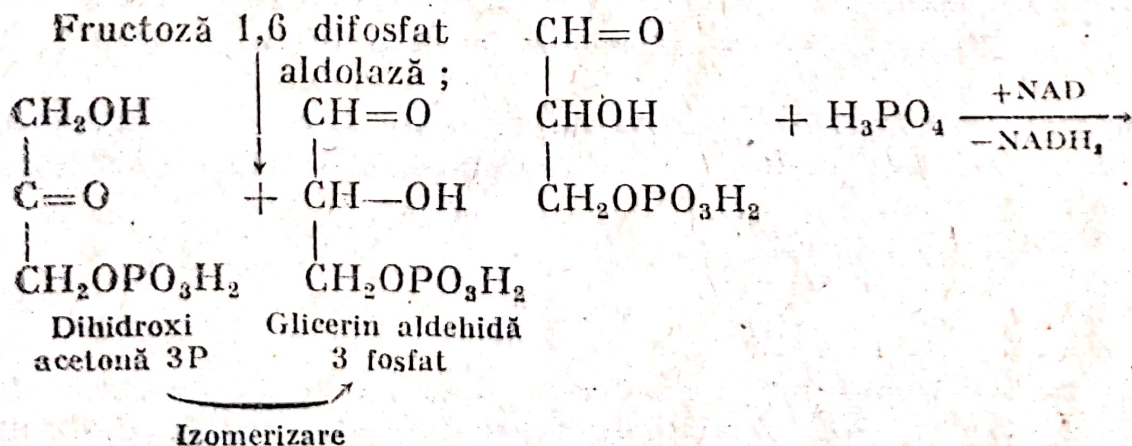
— de la glucoză 6-P la fosfaţi de trioze;
— de la fosfaţi de trioze, la acid piruvic.

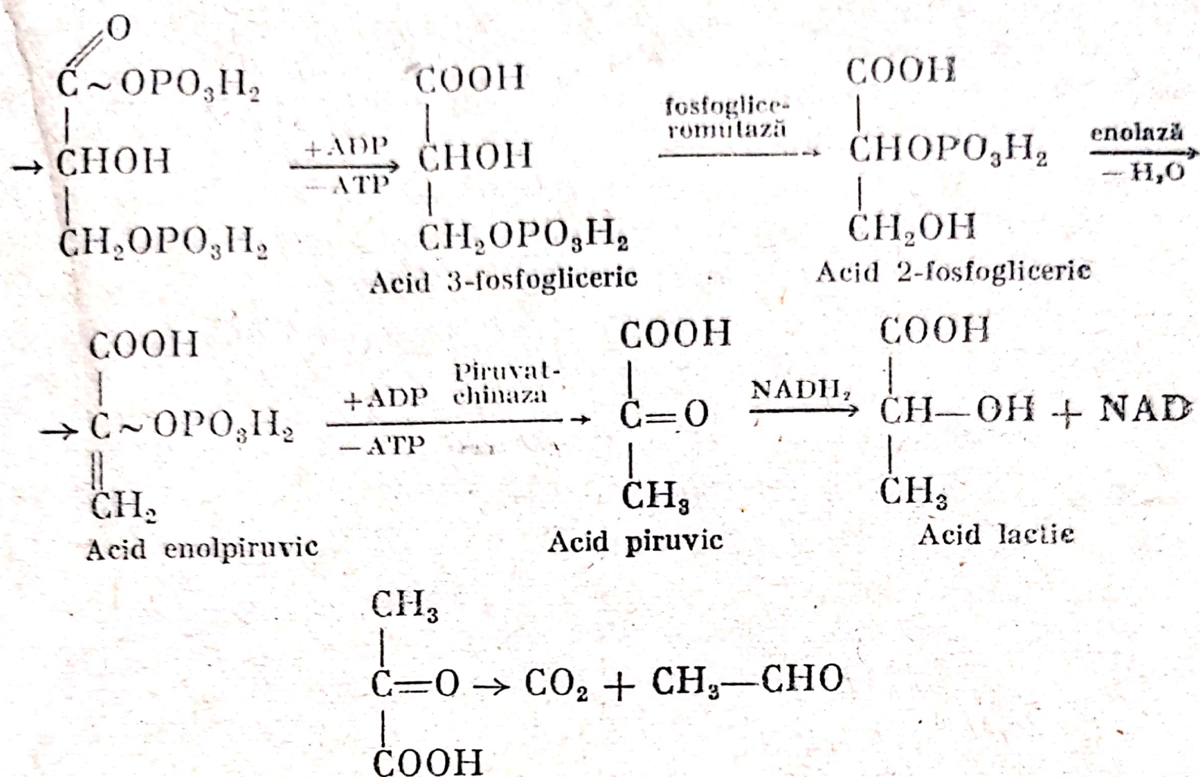


Glucoză 6 fosfat



Fructoză 6 fosfat *Fructoză 1,6 difosfat*





Reacţia globală :

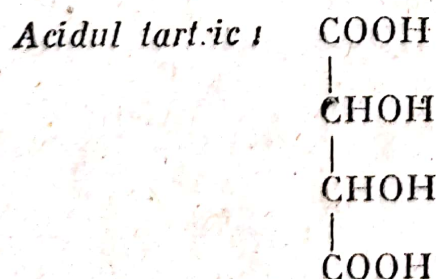
$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2\ C_2H_5OH + 2\ CO_2.$$

În natură s-au găsit doi izomeri ai acidului lactic. Acidul lactic dextrogir a fost separat din mustul de carne. Acest acid apare ca produs al degradării fiziologice normale a hidraţilor de carbon. Acidul lactic levogir a fost obţinut prin fermentaţia zahărului cu ajutorul unei bacterii Bacillus acidi levolactic ;

Industrial, acidul racemic (±) se obţine prin fermentaţia glucozei. Acidul racemic poate fi scindat în antipozi cu stricnină sau chinină.

Acidul lactic şi sarea sa de Ca se folosesc în medicină. Sarea de Ca ajută la fixarea calciului în oase.

Acidul tartric :

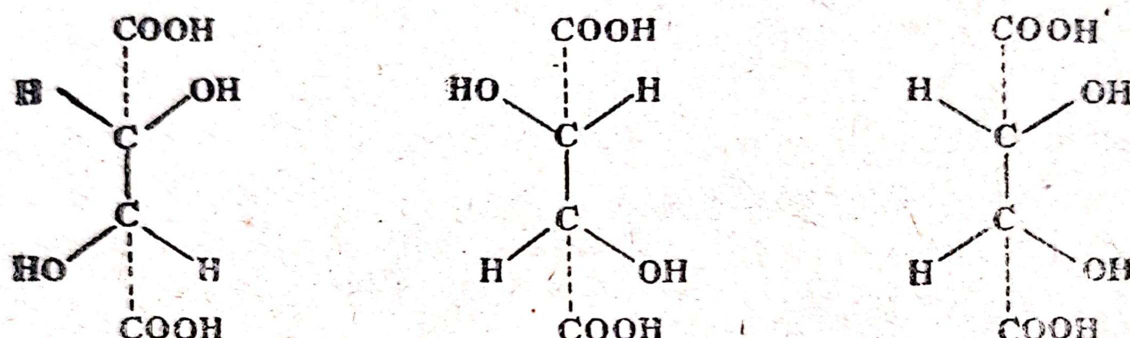


Acidul tartric se găseşte în mustul de struguri sub formă de tartrat acid de potasiu. Cum acesta este greu solubil în alcool diluat după

fermentarea mustului, tartratul acid de potasiu se depune cristalizat (denumit tartru) pe doagele butoaielor de vin sau în drojdie. Din tartru, acidul tartric se pune în libertate cu un acid tare (de obicei, acid sulfuric diluat).

Deoarece posedă doi atomi de carbon asimetrici în moleculă, ar trebui să prezinte patru izomeri optici și două amestecuri racemice.

În realitate s-au obținut : un izomer ⊕, un izomer ⊖, un racemic (±) (amestec echimolecular de ⊕ și ⊖ și un izomer optic inactiv, numit formă mezo, care nu poate fi scindat în alți izomeri.



El reprezintă însă un caz particular, în care cei doi atomi asimetric au structură identică, adică sînt legați de substituenți de același tip.

Acidul tartric dextrogir conține doi atomi de carbon dextrogiri, iar acidul tartric levogir conține doi atomi de carbon levogiri. În ambele cazuri acțiunea acestor atomi se însumează.

Acidul mezo-tartric conține un atom de carbon dextrogir și un atom de carbon levogir. Cum însă acești atomi sînt legați de același fel de substituenți, activitatea lor optică este egală ca mărime, deși opusă ca semn și se compensează.

Absența activității optice la acidul mezotartric se datorește simetriei moleculei.

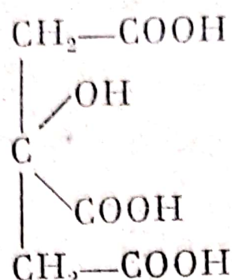
Acidul tartric (+) se află în vin sub formă de tartrat acid de potasiu.

Acidul tartric (—) a fost obținut prin scindarea racemicului care se obține prin sinteză. Acidul mezotartric se formează prin fierberea îndelungată cu NaOH a celorlalți izomeri avînd loc inversia configurației unui atom de carbon asimetric.

Tartratul de Na și K se numește sare Seignette, intră în compoziția soluției Fehling, folosită în analize medicale pentru identificarea glucozei în sînge.

Tartratul de Sb și K se numește emetic și e folosit ca vomitiv.

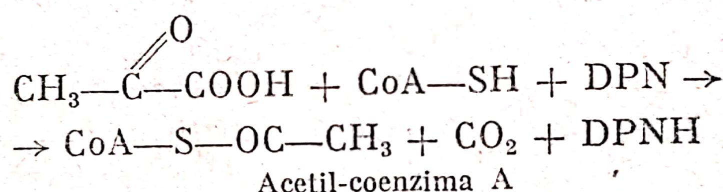
Acidul citric



Acidul citric se află în zeama de lămîie, ananas, portocale. Apare ca intermediar la degradarea oxidativă a zaharurilor, care are loc în toate celulele vii. La formarea și degradarea sa, se eliberează o cantitate însemnată de energie folosită de organisme pentru mișcările lor sau pentru reacțiile chimice care necesită energie (reacții endoterme).

S-a arătat mai înainte că glicoza din mușchi și din alte țesuturi animale urmează un drum similar cu al fermentației alcoolice, pînă la stadiul acidului piruvic.

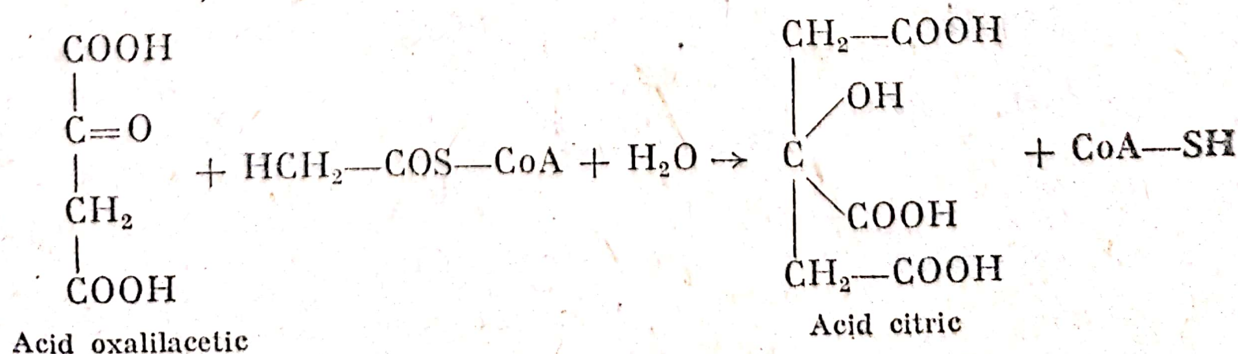
În țesuturile animale, prin decarboxilarea acidului piruvic în prezența coenzimei $A(C_0A—SH)$ și codehidrazei I (DPN), se formează acetil-coenzima A:

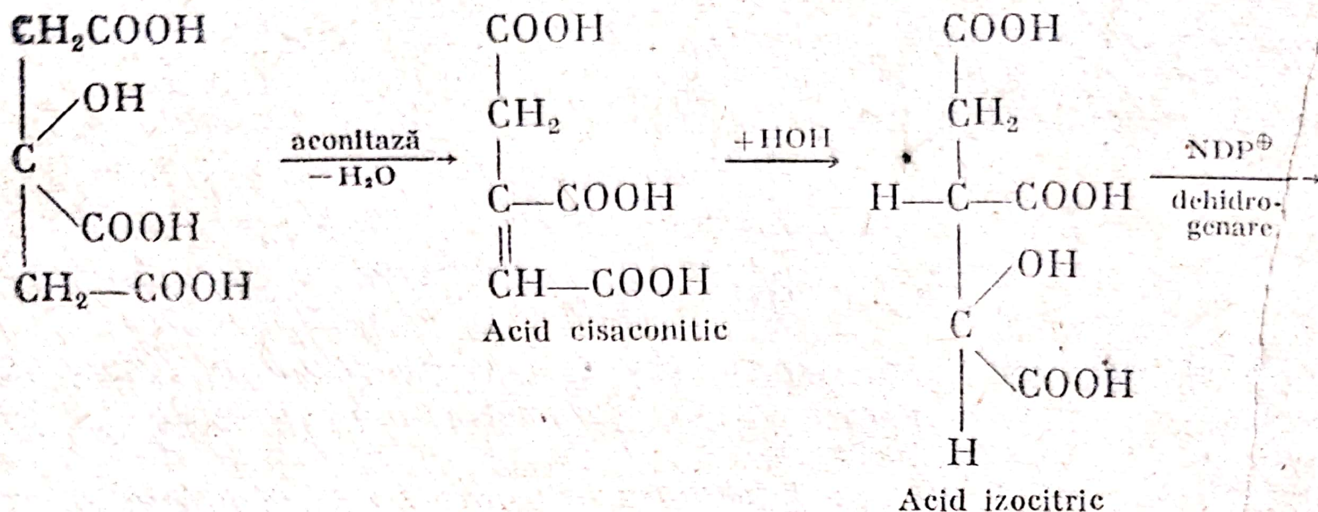


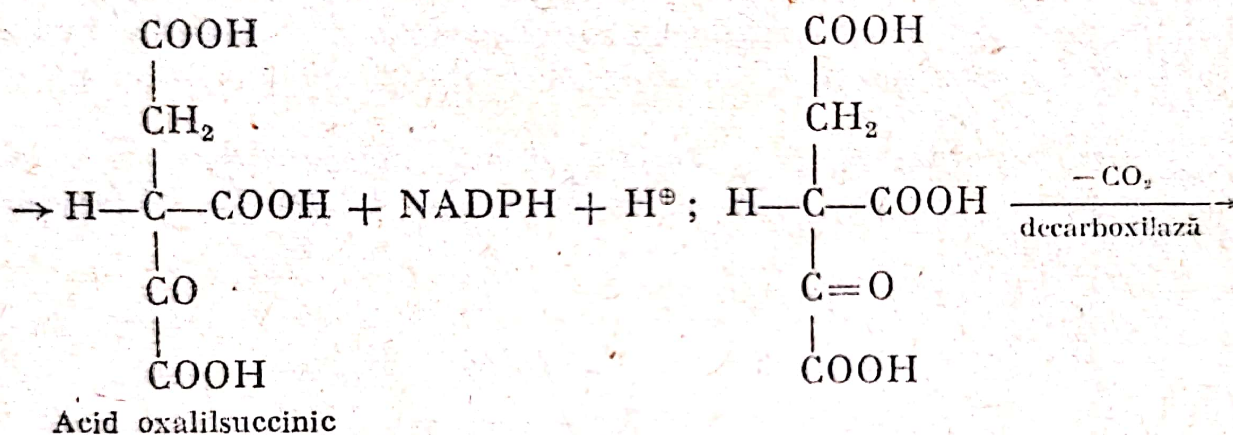
Forma sub care intră acidul piruvic în procesul de degradare aerobă, este acetil-CoA. Acetil CoA, intră într-o secvență de 10 reacții care constituie împreună așa-numitul ciclu Krebs sau ciclul acizilor tricarboxilici sau ciclul acidului citric.

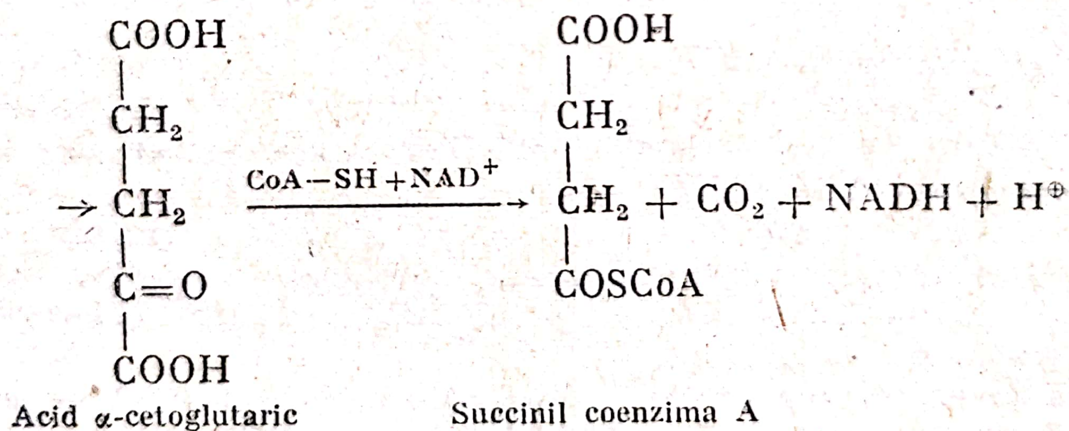
În urma celor 10 reacții din ciclu, atomii de carbon ai restului acetil, sînt oxidați la CO_2 iar hidrogenul este mobilizat în vederea oxidării lui în lanțul respirator fiind acceptat de transportori de hidrogen sau eliberat sub formă de protoni.

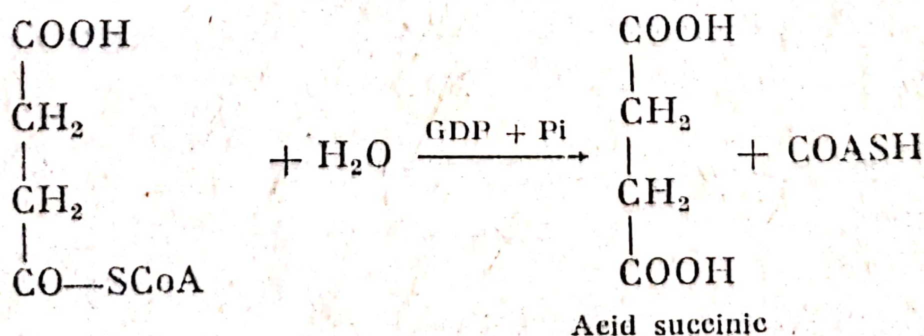
Reacția de intrare în ciclu este o reacție în care acetil-CoA cu acidul oxaliacetic și cu o moleculă de apă formează acid citric și CoA:

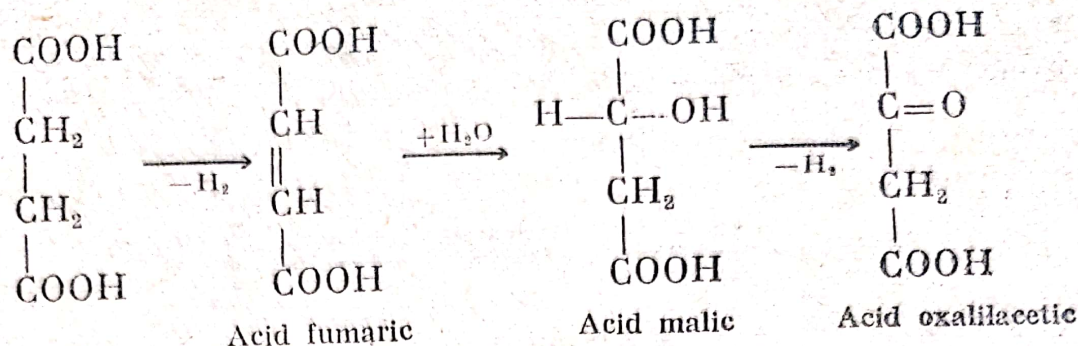



aconitază
−H₂O
Acid cisaconitic
+HOH
NDP⊕
dehidrogenare
Acid izocitric

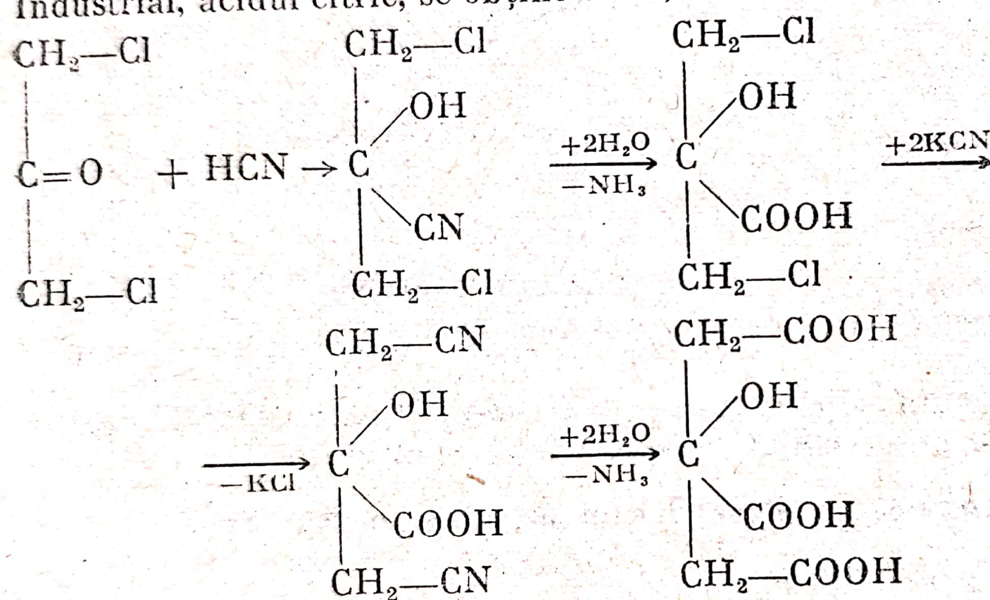

+ NADPH + H⊕ ;
−CO₂
decarboxilază
Acid oxalilsuccinic


CoA−SH+NAD⁺
+ CO₂ + NADH + H⊕
Acid α-cetoglutaric
Succinil coenzima A


+ H₂O
GDP + Pi
+ COASH
Acid succinic

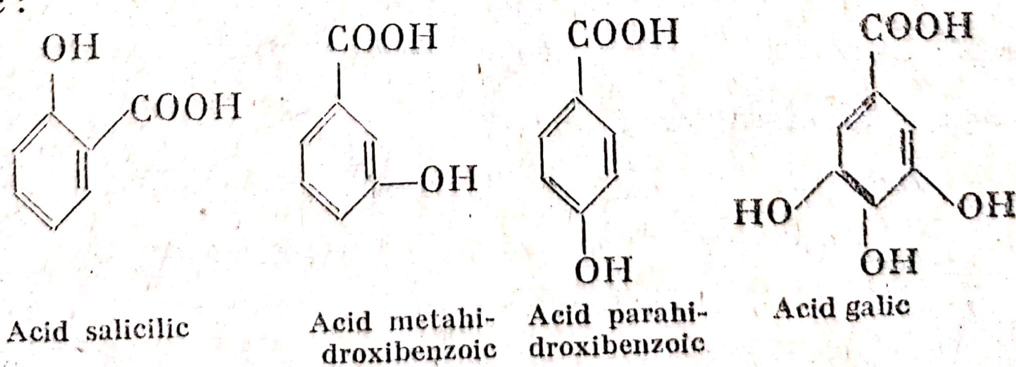


Sistemul multienzimatic, ce catalizează reacţiile ciclului, se află complet în mitocondri. Tot în mitocondri se află şi enzimele împreună cu transportorii care constituie lanţul respirator oxidînd hidrogenul. Industrial, acidul citric, se obţine din 1,3-diclor acetonă :



3.10.2. Acizi-fenoli

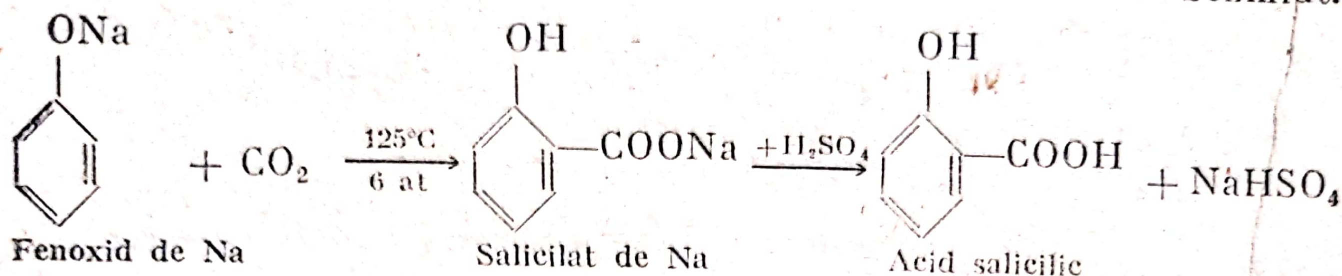
Definiţie. Acizii fenoli sînt substanţe organice cu funcţiuni mixte care conţin grupa COOH şi una sau mai multe grupe HO legate de un nucleu aromatic :



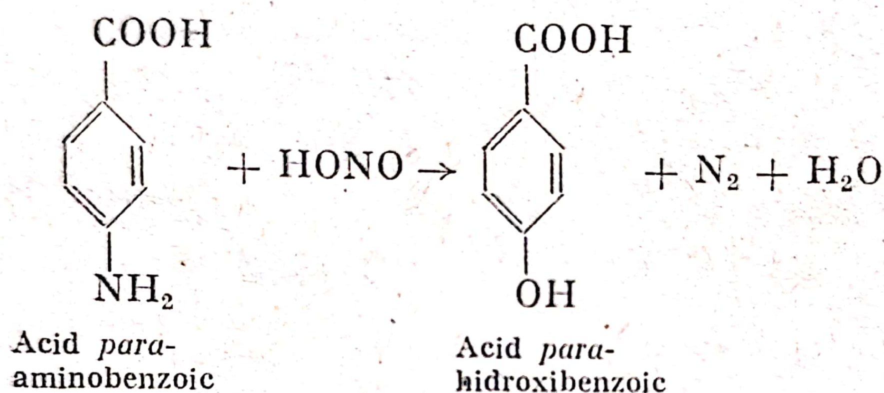
1, 2, 3 sînt izomeri de poziţie.

Acidul salicilic și acidul galic se găsesc liberi în natură.

Preparare. 1) Carboxilarea fenoxizilor prin metoda Kolbe-Schmidt.



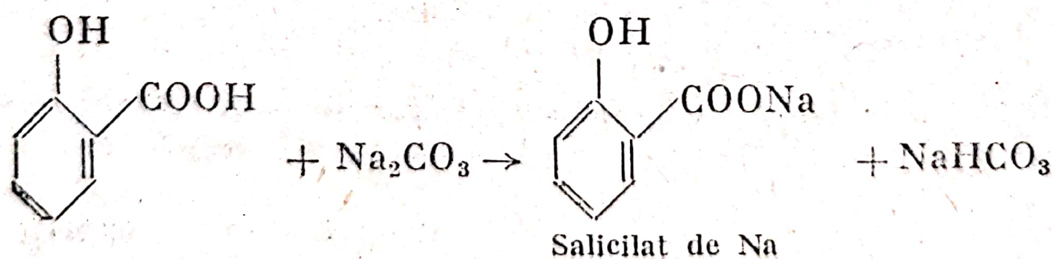
2) Din aminoacizi aromatici tratați cu acid azotos:



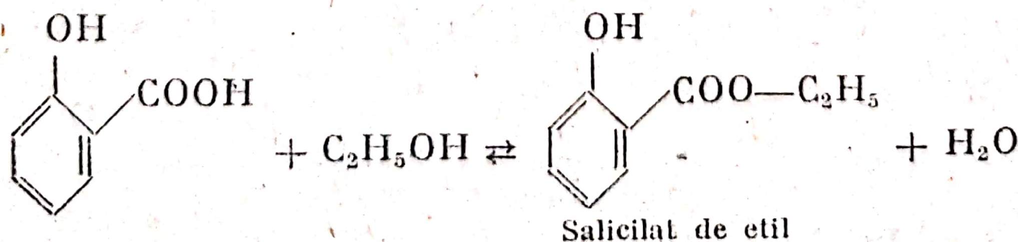
Proprietăți. Acidul salicilic formează cristale incolore, solubile în apă. Acidul galic este greu solubil în apă, alcool și eter.

Proprietăți chimice. 1. Reacții date de grupa carboxil:

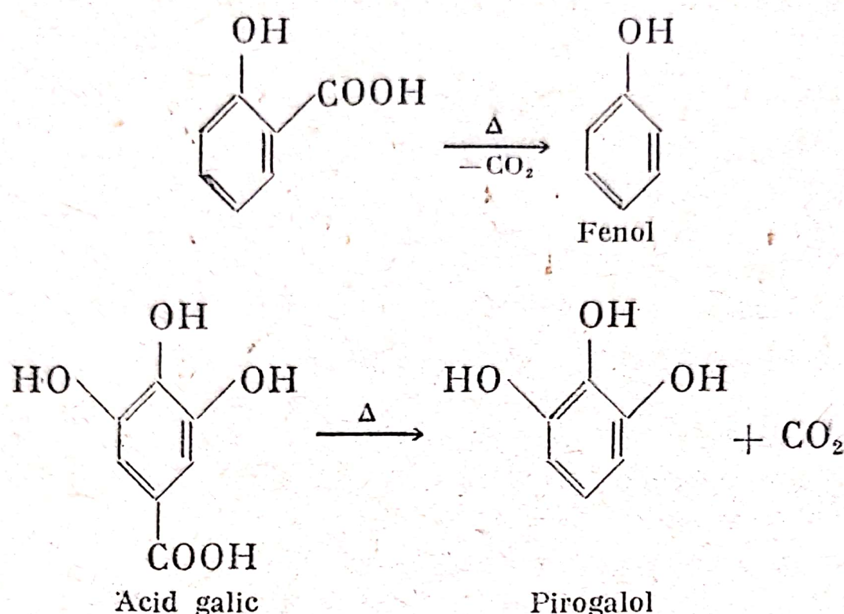
a) reacția de neutralizare:



b) reacția de esterificare:

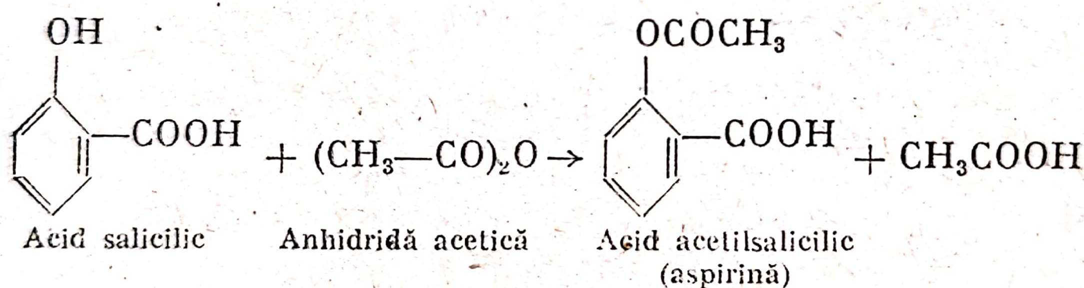


c) Reacţia de decarboxilare:



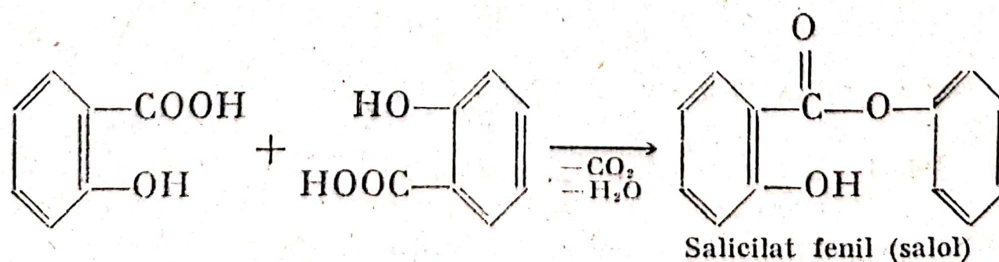
2. **Reacţii date de grupa –OH fenolică:**

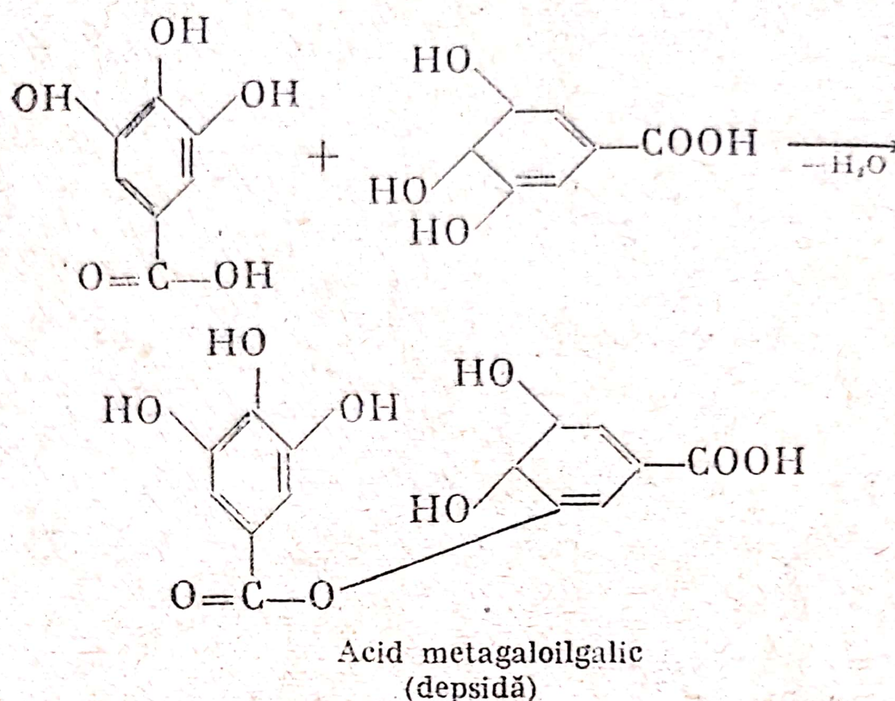
a) reacţia de esterificare cu anhidride acide:



b) reacţia de culoare cu $FeCl_3$. Acidul salicilic dă o culoare roşie violet intens.

3) Reacţii specifice. Prin încălzire, acidul salicilic formează salicilatul de fenil (salol):





Acid metagaloilgalic
(depsidă)

Acest compus are proprietăţi asemănătoare taninurilor naturale (depsein = a tăbăci).

Întrebuinţări. Acidul salicilic, se foloseşte ca antiseptic în medicină, iar salicilatul de Na, conservant. În terapeutică la combaterea reumatismului, la prepararea aspirinei, salol şi PAS (tuberculostatic). Acidul salicilic serveşte pentru fabricarea de coloranţi azoici, cuplîndu-se cu săruri de diazoniu.

Acidul galic este reducător puternic, reduce sărurile metalelor nobile. Esterii săi, cu glucoza intră în compoziţia taninurilor. În soluţie alcalină se colorează în brun deoarece absoarbe oxigenul.

Taninuri. Sînt componente cu gust astringent ale plantelor care în soluţie apoasă au proprietatea de a transforma pielea crudă în piele tăbăcită.

Pielea crudă are însuşirea de a se îmbiba cu cantităţi mari de apă şi în această formă este expusă putrezirii prin acţiunea microorganismelor. Prin tăbăcire pielea pierde capacitatea de a se îmbiba cu apă şi se transformă într-un material imputrescibil şi flexibil cu o mare rezistenţă mecanică.

Numeroase taninuri sînt derivaţi ai acidului galic cu glucoza. Alte taninuri au structuri diferite, dar conţin grupe OH fenolice, de aceea dau şi culoare intensă cu $FeCl_3$.

Se găsesc în coaja, frunzele şi fructele multor plante.

Taninurile izolate din coaja şi din lemnul de stejar şi coaja de molid se folosesc în tăbăcărie. Gogoşile de ristic, nişte excrescenţe care se produc pe frunzele şi crengile de stejar în urma înţepăturii unor insecte, sînt, de asemenea, bogate în taninuri.

Taninurile naturale se folosesc sub formă de soluţii concentrate în apă (extracte). Pentru tăbăcirea pieilor se folosesc şi substanţe organice sintetice (taninuri sintetice) şi săruri de crom.

Probleme

1*. O substanţă organică *A* cu formula moleculară $C_6H_{12}O_3$ conduce prin saponificare cu o soluţie de hidroxid de sodiu la compuşii: *B* şi *E*. Compusul *B* poate fi oxidat la compusul *C* în două etape. Compusul *C* reacţionează cu brom conducînd la un compus de substituţie *D*. La rîndul său compusul *D* prin saponificare cu NaOH formează compusul *E*.

La tratarea compusului *E* cu o cantitate echivalentă de HCl se formează compusul *F* (40% C, 6,66% H; restul fiind oxigen).

Produsul *F* este important din punct de vedere biologic intervenind în procesele din metabolism. În timp, din două molecule de substanţă *F*, prin eliminarea unei singure molecule de apă rezultă compusul instabil *G*. Compusul *F* mai poate fi obţinut din compusul *H* ce conţine azot, prin tratarea cu acid azotos (într-o singură etapă).

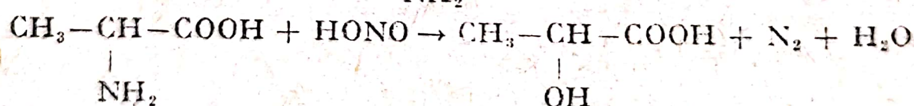
Transformarea chimică cantitativă, care are loc, face ca din 4,45 g produs *H* să rezulte 4,5 g produs *F*.

Să se scrie toate ecuaţiile reacţiilor chimice şi formulele structurale ale tuturor compuşilor organici.

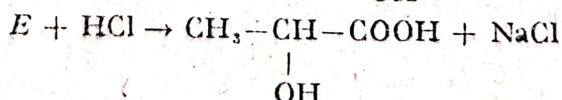
Soluţie:

Se află compusul *F*: $\frac{40\%\ C}{12} = 3,3$; $\frac{6,6\%\ H}{1} = 6,6$; $\frac{53,34\%\ O}{16} = 3,3$. Compusul *F* are formula moleculară: $C_3H_6O_3$ = acid lactic: $CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-COOH$

— compusul *H* este alanina: $CH_3-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH$

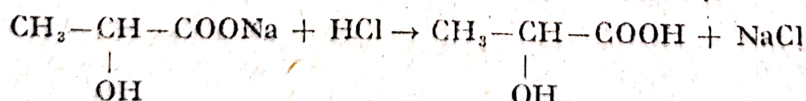


$$CH_3-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH + HONO \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-COOH + N_2 + H_2O$$



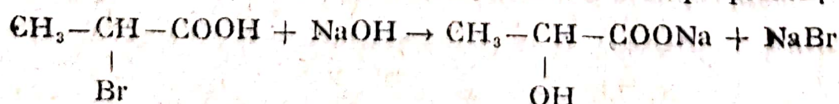
$$E + HCl \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-COOH + NaCl$$

— compusul *E* va fi sarea de Na a acidului lactic:



$$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-COONa + HCl \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-COOH + NaCl$$

— compusul *D* este un halogenoacid, acidul α-brompropionic:

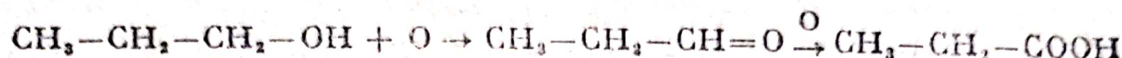


$$CH_3-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-COOH + NaOH \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-COONa + NaBr$$

---

* olimpiadă

— compusul *C* este acidul propionic CH_3-CH_2-COOH

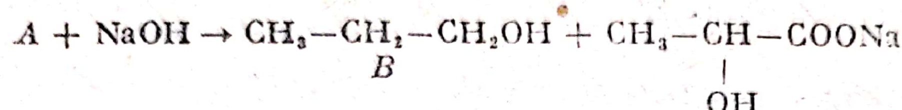


$$CH_3-CH_2-COOH + Br_2 \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-COOH + HBr$$

— compusul *B* este alcoolul propilic C_3H_7OH

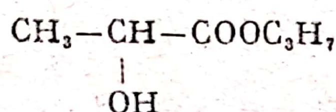
$$CH_3-CH_2-CH_2-OH + O \rightarrow CH_3-CH_2-CH{=}O \xrightarrow{O} CH_3-CH_2-COOH$$

Se știe că



$$A + NaOH \rightarrow \underset{B}{CH_3-CH_2-CH_2OH} + CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-COONa$$

Deci compusul *A* este un ester al acidului lactic cu 1-propanol:



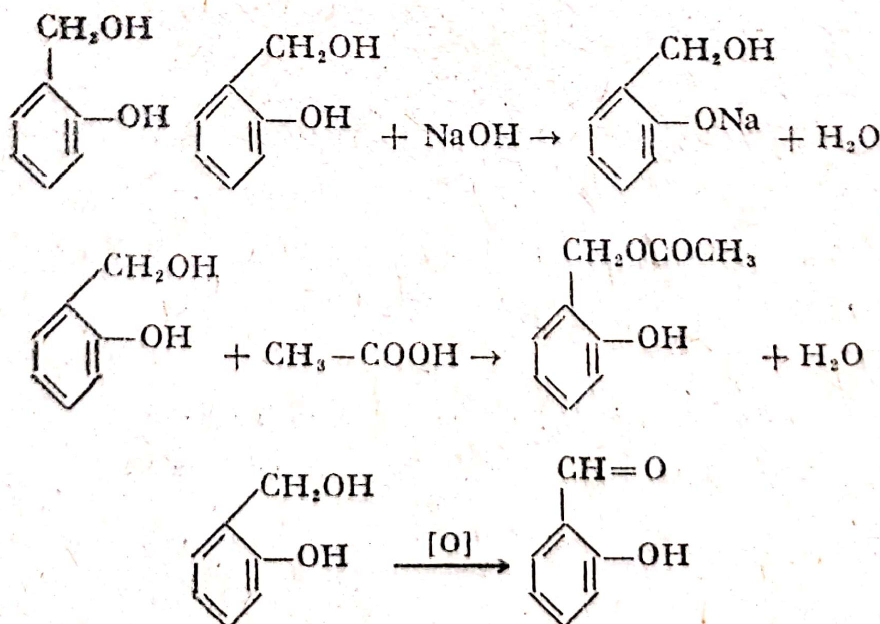
$$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-COOC_3H_7$$

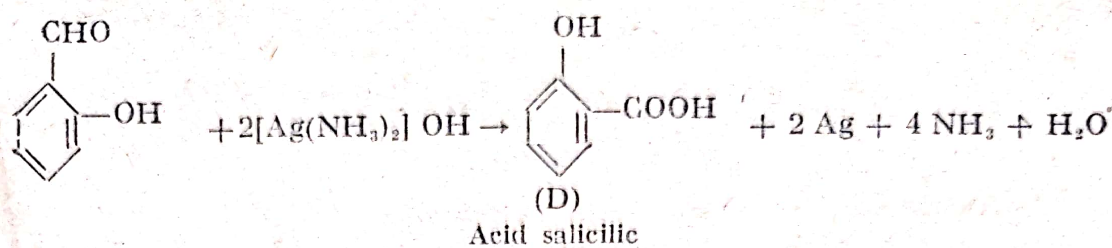
2. Care este structura combinației: $C_7H_8O_2$ dacă reacționează în soluție apoasă cu NaOH și este capabilă să reacționeze cu CH_3-COOH dînd compusul *B* ($C_9H_{10}O_3$). Substanța inițială la o încălzire mai blîndă dă substanța *C* ($C_7H_6O_2$) care reacționează cu soluția de $[Ag(NH_3)_2]OH$, formînd compusul *D* ($C_7H_6O_3$) folosit pe scară largă ca medicament.

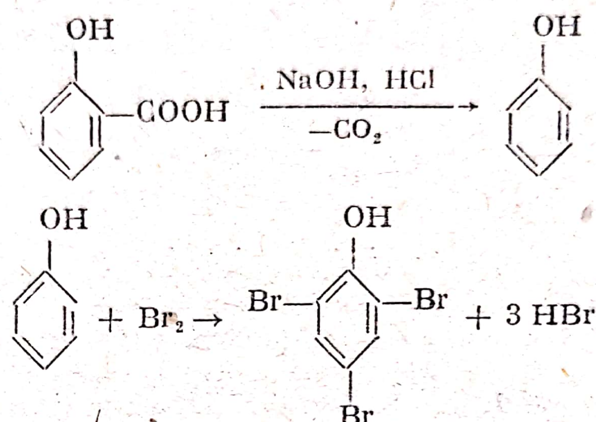
Substanțele $C_7H_8O_2$, $C_7H_6O_2$ nu reacționează cu apa, iar compusul $C_7H_6O_3$, formează cu soda un nou compus prin calcinarea căruia cu exces de bază și acid, produsul de reacție conduce la compusul (*E*) C_6H_6O, care formează cu apa de brom un precipitat solubil în bază. Să se concretizeze în ecuații chimice toate reacțiile chimice descrise.

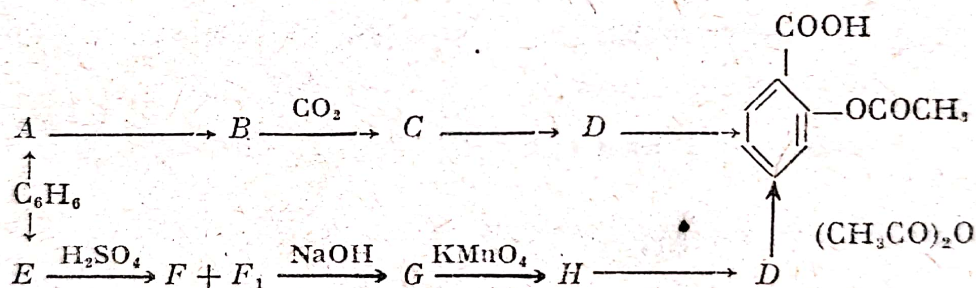
Soluție:

Compusul *A* conține o grupare OH fenolică și are structura:









3. Se dă următoarea schemă:

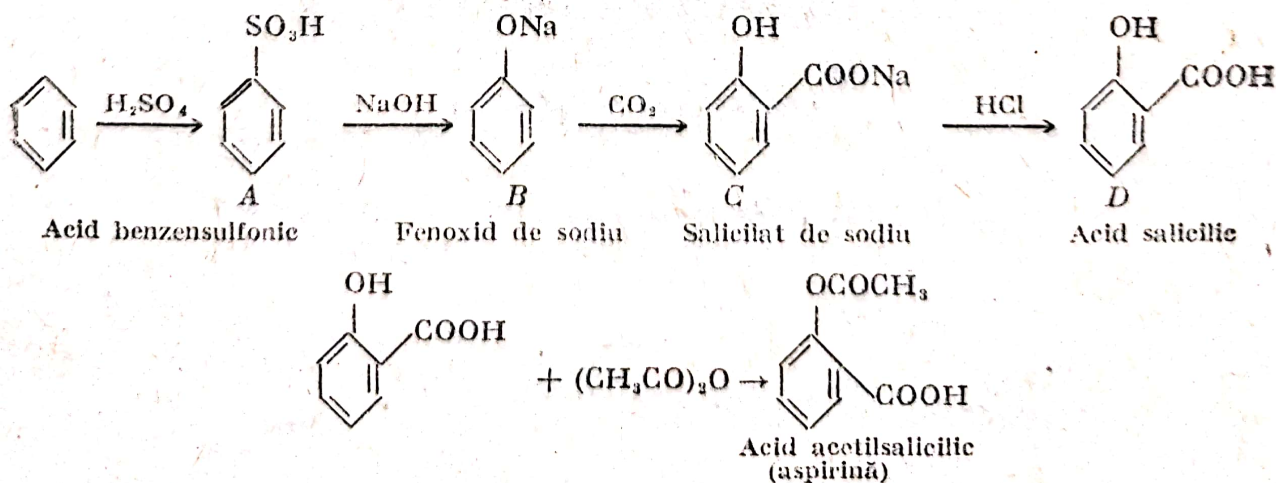
$$\begin{array}{l} A \longrightarrow B \xrightarrow{CO_2} C \longrightarrow D \longrightarrow \text{[acid acetilsalicilic: } C_6H_4(COOH)(OCOCH_3)] \\ \uparrow \\ C_6H_6 \\ \downarrow \\ E \xrightarrow{H_2SO_4} F + F_1 \xrightarrow{NaOH} G \xrightarrow{KMnO_4} H \longrightarrow D \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} \uparrow \end{array}$$

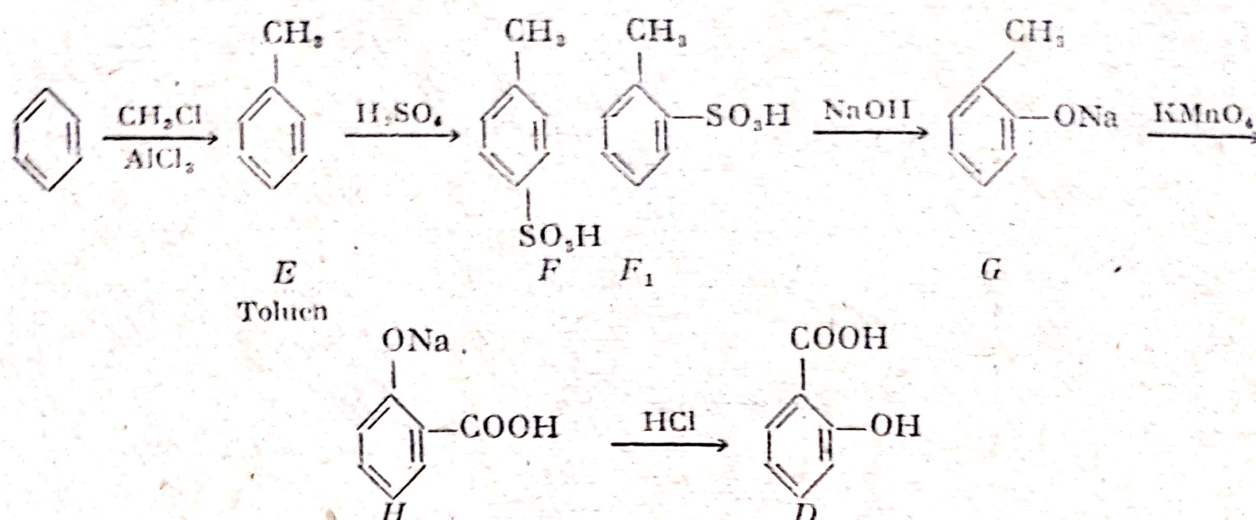
Se cere să se precizeze:

a) Structura compușilor *A*, *B*, *C*, *D*, *E*, *F*, *G*, *H*.

b) Reactanții necesari fiecărei etape, acolo unde nu sînt menționați.

Soluție:

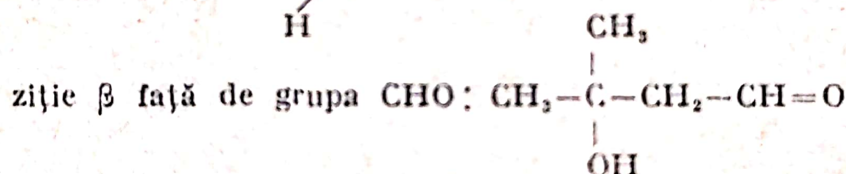


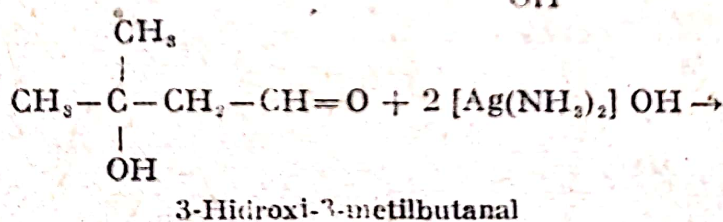


4. Compusul *A*, $C_5H_{10}O_2$, reduce soluţia Tollens, iar din amestecul de reacţie se poate izola compusul *B*, $C_5H_{10}O_3$. *B* nu reduce reactivul Tollens şi nici ionul de permanganat, nici în mediu neutru, slab acid sau slab bazic. Prin distilarea lui *B* la presiune atmosferică se formează compusul *C*, $C_5H_8O_2$. Acesta nu reduce soluţia Tollens, dar reduce rapid ionul de permanganat în condiţii neutre, acide sau bazice. Să se concretizeze în ecuaţii chimice toate reacţiile chimice descrise.

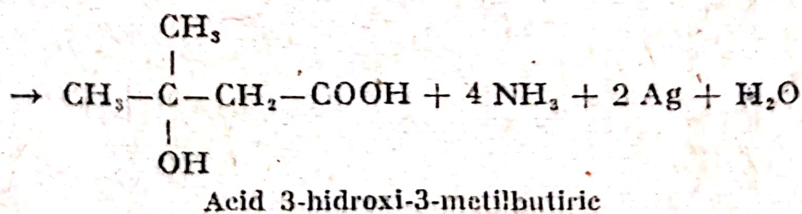
Soluţie :

Compusul *A* va conţine grupa $\overset{}{\underset{H}{\rangle}}C=O$ şi o grupare —OH alcoolică aflată în poziţie β faţă de grupa CHO:

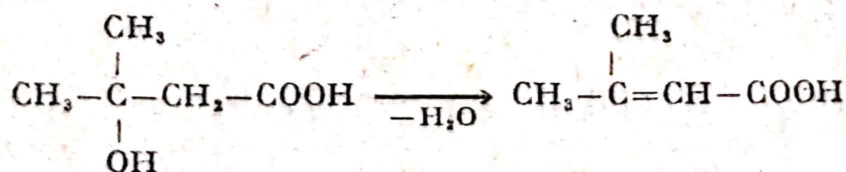


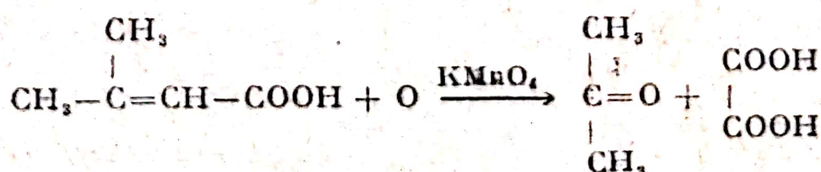


3-Hidroxi-3-metilbutanal



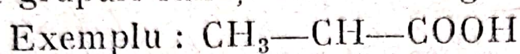
Acid 3-hidroxi-3-metilbutiric





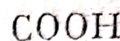
3.11. AMINOACIZI

Definiție. Sînt substanțe organice care conțin în moleculă grupe funcționale $—NH_2$ și COOH. După modul cum se leagă cele două grupe funcționale se deosebesc: aminoacizi alifatici, dacă cele două grupe funcționale se leagă de atomi de carbon saturați și aminoacizi aromatici, dacă cele două grupări funcționale se leagă de un inel aromatic.



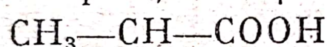
Exemplu : $CH_3—CH(NH_2)—COOH$

Acid α-aminopropionic



Acid *para*-aminobenzoic

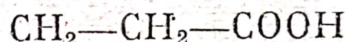
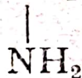
După poziția relativă a celor două grupe funcționale în moleculă, apar izomeri de poziție, α, β :



$CH_3—CH(NH_2)—COOH$

Analină

Acid α-aminopropionic (Conține cele două grupe funcționale legate de același atom de carbon)

$CH_2(NH_2)—CH_2—COOH$

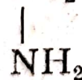
Acid β-aminopropionic

α-Aminoacizii sînt optic activi cu excepția glicocolului sau glicinei care nu are carbon asimetric : $CH_2—COOH$

Aminoacizi naturali. În organismele vii intră în compoziția proteinelor. Majoritatea aminoacizilor din proteine sînt α-aminoacizi, adică au grupele $—NH_2$ și COOH legate de același atom de carbon și se deosebesc între ei prin natura radicalului R : $R—CH—COOH$

Prin hidroliza proteinelor obișnuite se obțin 20 α-aminoacizi, în proporții diferite după natura proteinei respective. Dintre cei 20 α-aminoacizi se vor menționa cîțiva reprezentanți mai importanți :

1) Acizi monoamino monocarboxilici

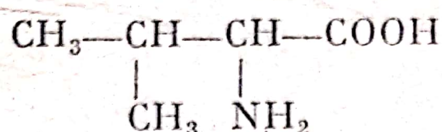


$CH_2(NH_2)—COOH$

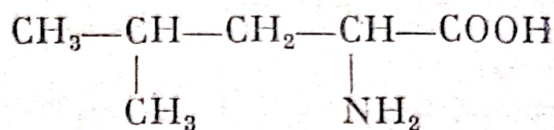
(Glicocol sau Glicină)
Acid aminoacetic

$CH_3—CH(NH_2)—COOH$

Acid α-aminopropionic (alanină)

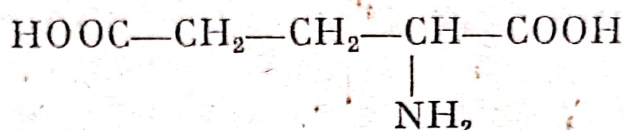


Acid α-aminoizovalerianic
(valina)



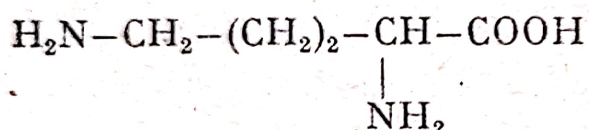
Acid α-aminoizocapronic
(leucina)

2) Aminoacizi dicarboxilici

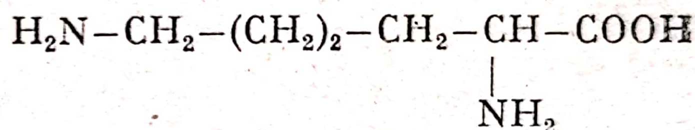


Aminoglutaric (acid glutamic)

3) Diaminoacizi

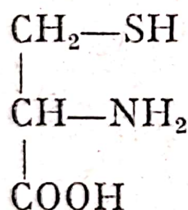


Acid α, δ -diaminopentanoic
(ornitină)

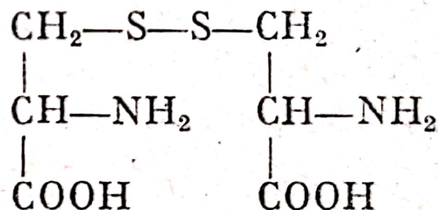


Acid α, ε-diaminohexanoic
(lisină)

4) Tioaminoacizi

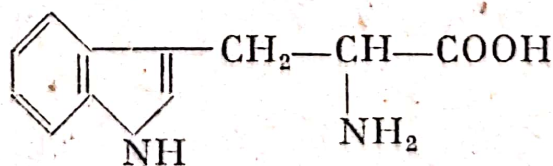


Acid α-amino, β-tiopropionic
(cisteină)

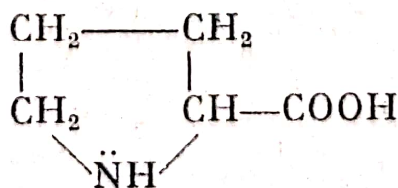


Disulfura cisteinei
(cistină)

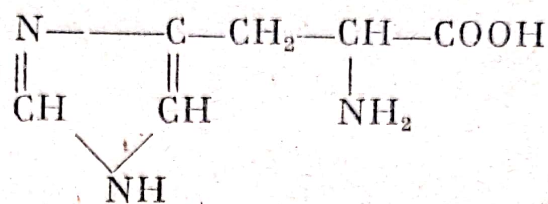
5) Aminoacizi heterociclici



Indolilalanină (triptofan)

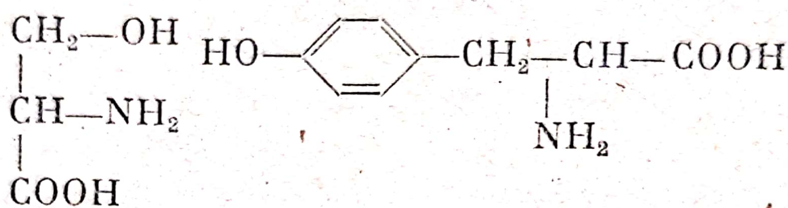


Prolină



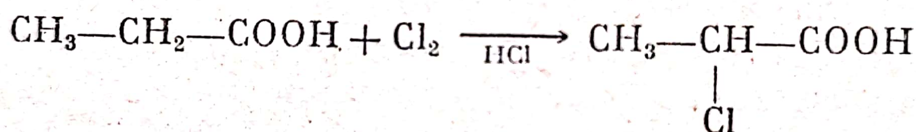
Histidină

6) Hidroxiaminoacizi

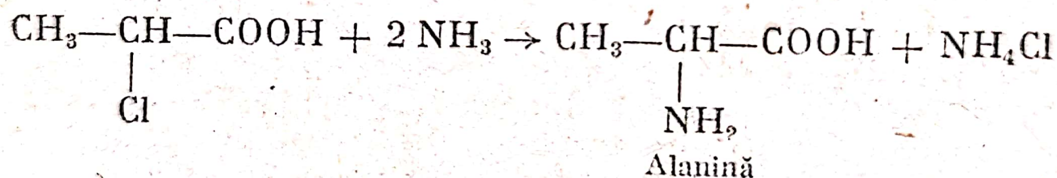


Serină Tirosină (β-Hidroxi-fenilalanină)

Sinteze de aminoacizi. 1) Din acizi halogenați tratați cu NH_3 în exces

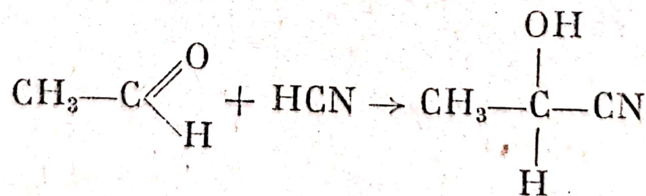


Acid α-clorpropionic

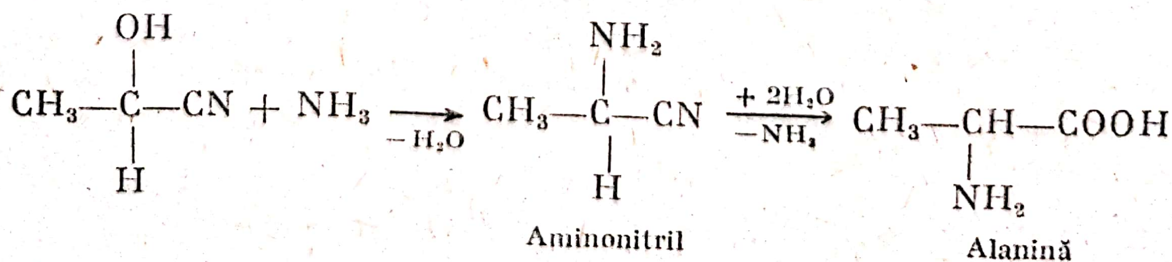


Alanină

2) Metoda cianhidrinei

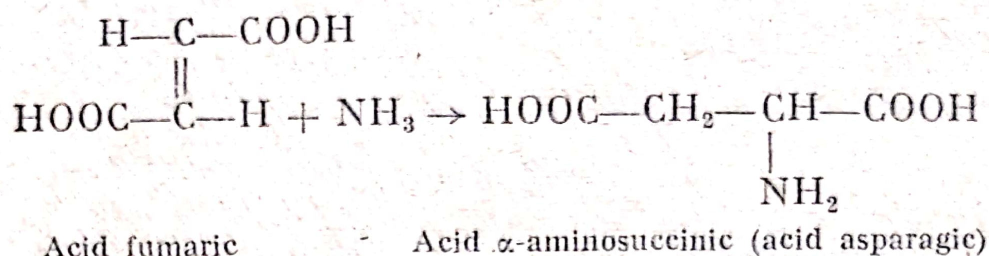


Cianhidrina acetaldehidei

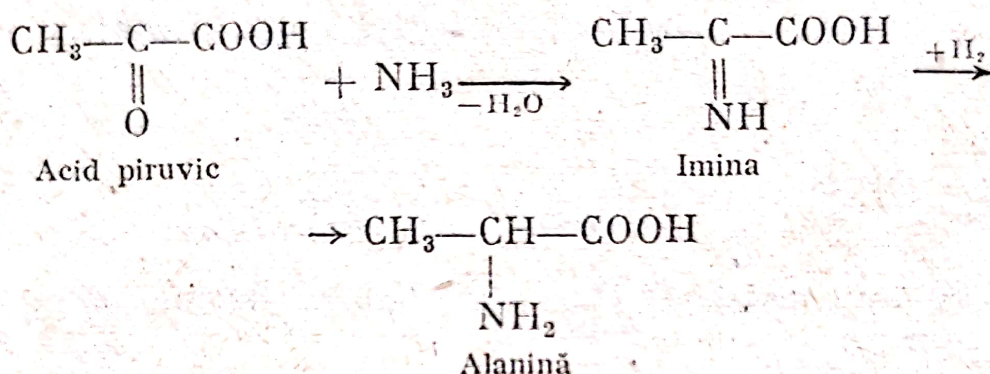


Aminonitril Alanină

3) Adiția amoniacului la acizii dicarboxilici :



4) Reducerea acizilor cetonici în prezență de amoniac



5) La hidroliza proteinelor cu acizi, baze sau enzime rezultă un amestec de α-aminoacizi. Ei pot fi separați prin metoda cromatografică.

Principiul metodei cromatografice constă în adsorbția unui amestec de substanțe pe un adsorbant solid, de pe care, cu un solvent adecvat se desorb și se separă pure.

În cromatografia pe coloană adsorbantul solid Al_2O_3 sau silicagel este conținut într-un tub de sticlă prin care se trece soluția de aminoacizi. Diferitele componente ale amestecului se deplasează de-a lungul coloanei cu viteze diferite rămînînd adsorbite la anumite distanțe unele de altele.

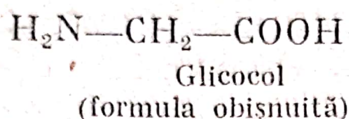
Separarea devine și mai pronunțată cînd se trece prin coloană un solvent curat (eluent) ; operația se numește developarea coloanei. Componentele mai puternic adsorbite migrează mai încet.

Componentele ies pe rînd din coloană sub forma unei soluții în eluent. Prin evaporarea acestor soluții se obțin aminoacizi puri.

În cromatografia pe hîrtie, folosită la separarea aminoacizilor, coloana de adsorbant este înlocuită cu o fîșie de hîrtie de filtru în care eluentul urcă prin capilaritate. La baza hîrtiei se pune o picătură din amestecul de aminoacizi. Aceștia sînt antrenați de solvent și urcă de-a lungul hîrtiei cu viteze diferite și apar în locuri diferite pe hîrtia de filtru.

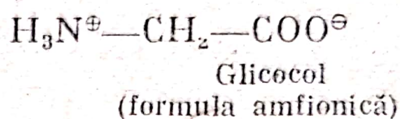
Se usucă hîrtia și se stropește cu un reactiv special care dă cu aminoacizii o colorație. Se obțin pete specifice fiecărui aminoacid, suprafața petei depinzînd de cantitatea de aminoacid din amestec.

Proprietăți ale aminoacizilor. Aminoacizii conțin în moleculă atît o grupă acidă, cît și una bazică care se neutralizează între ele; cu alte cuvinte are loc transferul unui proton de la grupa carboxil la grupa amino vecină:



$H_2N—CH_2—COOH$

Glicocol
(formula obișnuită)



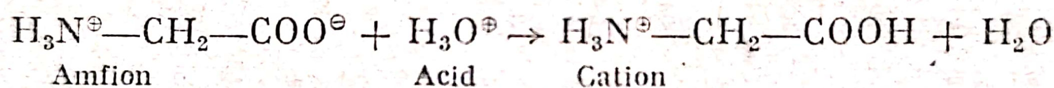
$H_3N^{\oplus}—CH_2—COO^{\ominus}$

Glicocol
(formula amfionică)

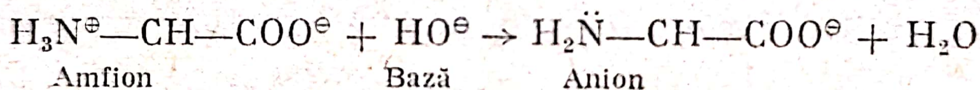
Aminoacizii conțin deci atît în stare solidă cît și în soluție, o grupă cu sarcină pozitivă și o grupă cu sarcină negativă. Moleculele acestor substanțe se numesc amfioni. În mod asemănător cu compușii ionici, aminoacizii au puncte de topire ridicate peste 200°C, sînt solubili în apă și insolubili în solvenți organici.

Soluțiile aminoacizilor în apă sînt neutre (sau aproape neutre).

Aminoacizii au caracter amfoter. În mediu acid se comportă ca o bază formînd cationi, în mediu bazic se comportă ca un acid formînd anioni:



$$\underset{\text{Amfion}}{H_3N^{\oplus}—CH_2—COO^{\ominus}} + \underset{\text{Acid}}{H_3O^{\oplus}} \rightarrow \underset{\text{Cation}}{H_3N^{\oplus}—CH_2—COOH} + H_2O$$



$$\underset{\text{Amfion}}{H_3N^{\oplus}—CH—COO^{\ominus}} + \underset{\text{Bază}}{HO^{\ominus}} \rightarrow \underset{\text{Anion}}{H_2\ddot{N}—CH—COO^{\ominus}} + H_2O$$

În teoria lui Brönsted a acizilor, cationul formulat mai sus poate fi considerat ca un acid diprotic. Baza sa conjugată, amfionul, este, la rîndul său, un acid monoprotic, iar anionul este o bază diprotică.

Dacă la soluția unui aminoacid se adaugă cantități mici de acid sau bază, *p*H-ul rămîne constant deoarece acidul și baza se consumă în reacții de neutralizare.

Soluțiile care posedă această proprietate se numesc soluții tampon. O soluție tampon se poate prepara și amestecînd cantități aproximativ egale dintr-un acid slab cu sarea sa de Na, exemplu: $CH_3—COOH$ cu $CH_3—COONa$. Dacă se adaugă acestei soluții o cantitate mică de bază care conține $HO^{\ominus}$ dispare o parte din acid CH_3COOH și se formează ceva mai mult $CH_3COO^{\ominus}$.

Dacă se adaugă acid, adică o substanță care conține $H_3O^{\oplus}$, dispar o parte din ionii $CH_3—COO^{\ominus}$ care se transformă în CH_3COOH.

În ambele cazuri, *p*H-ul rămîne relativ constant.

În sistemul tampon format din acid acetic și acetat de sodiu, acidul acetic reprezintă componenta acidă și sarea sa de sodiu componenta bazică. Se consideră concentrația ionilor acetat $CH_3COO^{\ominus}$ egală cu

concentrația sării, iar concentrația CH_3COOH se notează cu C_{acid} constanta de aciditate a acidului acetic este:

$$K_a = \frac{[H_3O^{\oplus}][CH_3-COO^{\ominus}]}{[CH_3-COOH]} = \frac{[H_3O^{\oplus}][sare]}{[acid]}$$

de unde $[H_3O^{\oplus}] = \frac{K_a[acid]}{[sare]}$.

Prin urmare, pH-ul unui sistem tampon va fi: $pH = -\log[H_3O^{\oplus}]$

$$pH = -\log K_a - \log\frac{C_{acid}}{C_{sare}}; \quad C = \text{concentrație}$$

$pH = p_{K_a} - \log\frac{C_{acid}}{C_{sare}}$; unde p_{K_a} reprezintă cologaritmul K_a;

$-\log K_a = pK_a$.

Fiind substanțe cu funcțiuni mixte, aminoacizii dau reacțiile grupei $-COOH$, grupei $-NH_2$ și reacții specifice.

1. Reacții date de grupa $-COOH$:

a) reacția de esterificare

$$H_3N^{\oplus}-CH_2-COO^{\ominus} + C_2H_5-OH + HCl \xrightarrow[-H_2O]{}$$

$$\rightarrow Cl^{\ominus}H_3N^{\oplus}-CH_2-COOC_2H_5 \xrightarrow[-NaCl,\ -H_2O]{+NaOH} H_2N-CH_2-COOC_2H_5$$

Clorhidrat al esterului — Ester etilic al glicinei

b) în reacția cu PCl_5 se obțin cloruri acide:

$$H_3N^{\oplus}-CH_2-COO^{\ominus} + PCl_5 \xrightarrow[-POCl_3]{} Cl^{\ominus}H_3N^{\oplus}-CH_2-COCl \xrightarrow{+NaOH}$$

Clorhidrat al clorurii acide

$$\rightarrow H_2N-CH_2-COCl + NaCl + H_2O$$

Clorura acidă a glicinei

c) reacția de decarboxilare:

$$H_2N-(CH_2)_3-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH \rightarrow H_2N-(CH_2)_4-NH_2 + CO_2$$

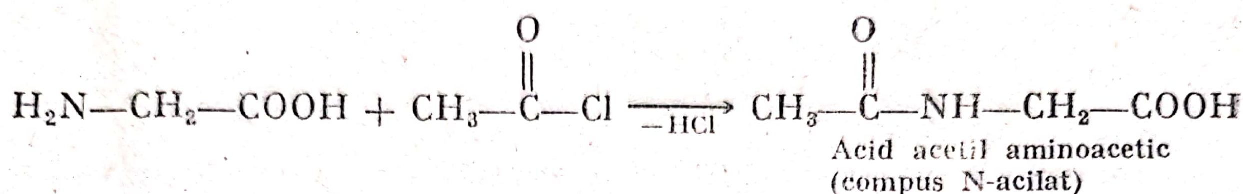
Ornitină → Putresceină

$$H_2N-(CH_2)_4-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH \rightarrow H_2N-(CH_2)_5-NH_2 + CO_2$$

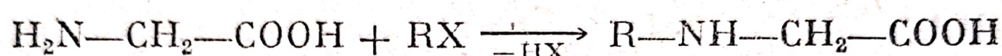
Lisină → Cadaverină

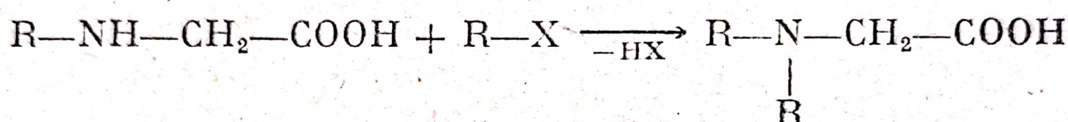
2. **Reacţii date de grupa NH_2 :**

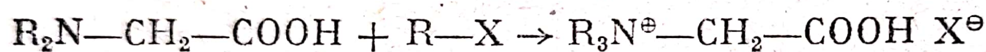
a) reacţia cu R—COCl

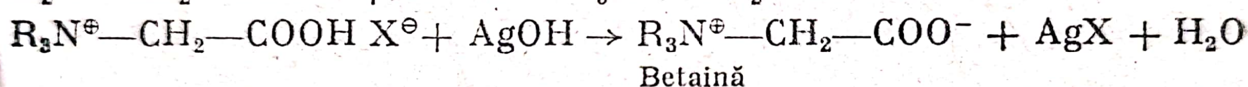


b) reacţia de alchilare duce la betaine

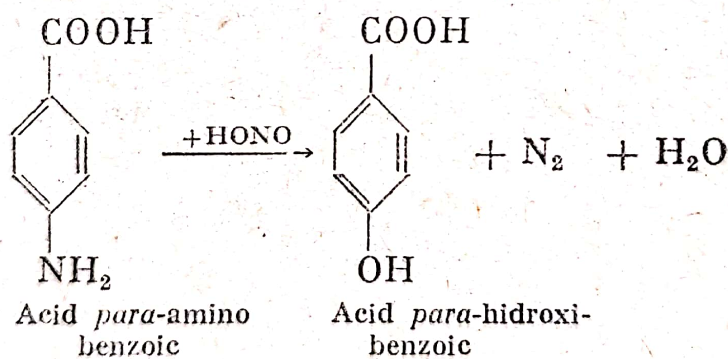


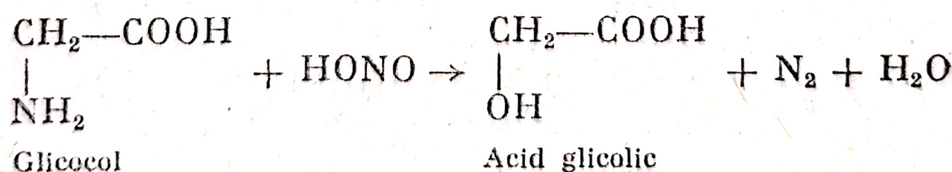




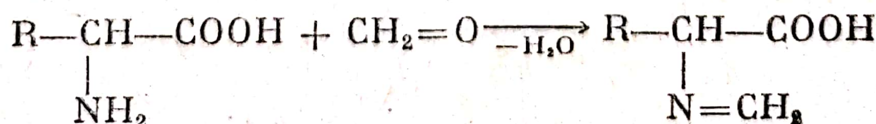


c) reacţia cu HNO_2 (reacţia Van Slyke pentru dozarea aminoacizilor prin măsurarea volumului de azot care se degajă în reacţia cu acidul azotos) :





d) cu aldehida formică se blochează grupa NH_2

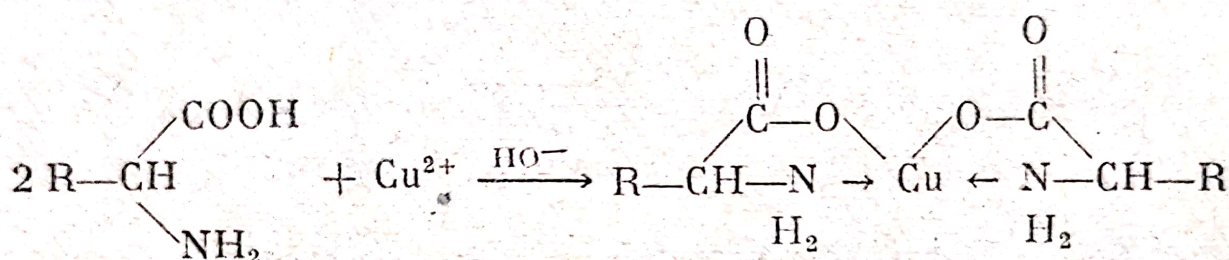


Reacţia se foloseşte la dozarea titrimetrică a aminoacizilor.

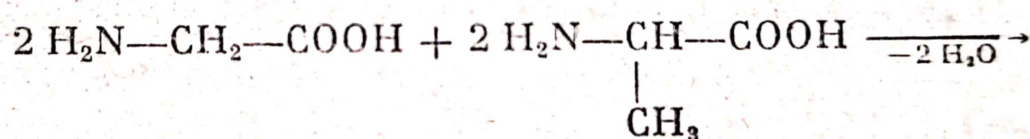
Tot prin această reacţie se explică activitatea antiseptică a formaldehidei care reacţionează cu grupele aminice din moleculele proteinelor microbilor.

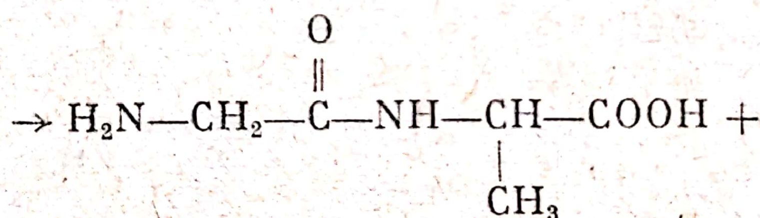
3. Reacţii specifice

Cu sulfatul de cupru în mediu bazic aminoacizii dau o culoare albăstrui-violet (reacţie de recunoaştere pentru α-aminoacizi), rezultînd complecşi chelaţi :

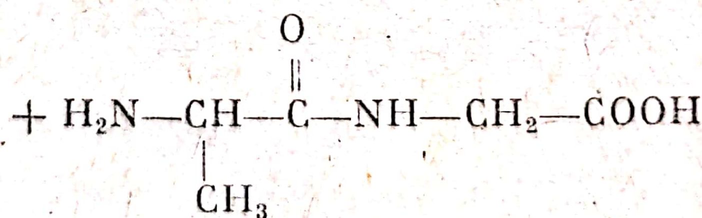


Reacţii de condensare. α-Aminoacizii prin condensare formează peptide :



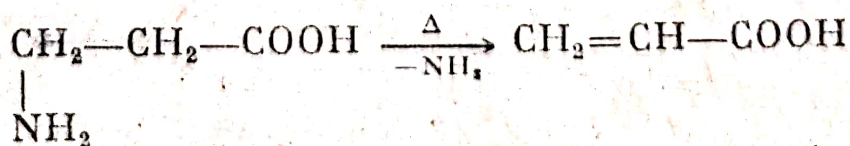


Glicil-alanină



Alanil-glicină

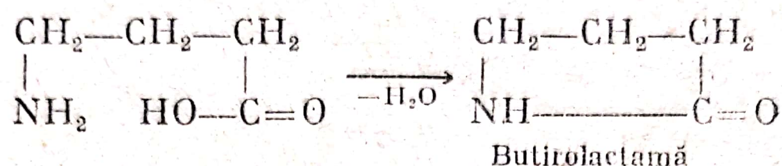
β-Aminoacizii prin eliminare de NH_3 formează acizi nesaturaţi :



Acid β-aminopropionic

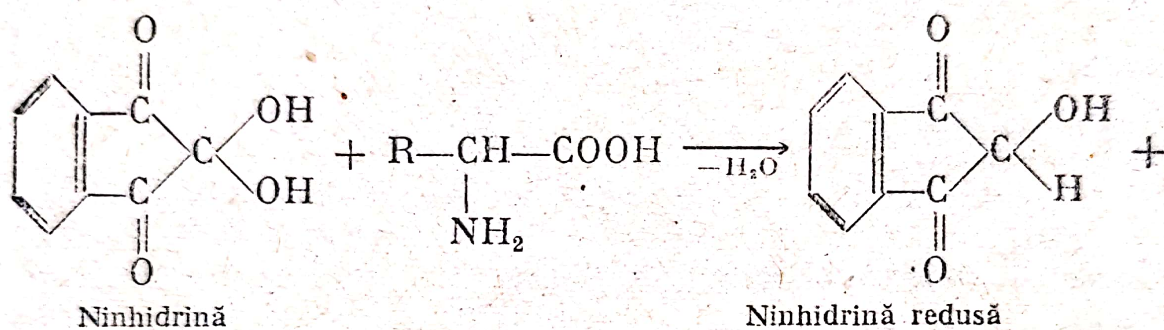
Acid acrilic

γ, δ, ε-aminoacizii, prin condensare intramoleculară, formează lactame (amide interne ciclice):



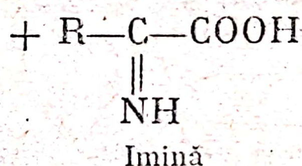
Butirolactamă

Reacția de recunoaștere cu ninhidrină :

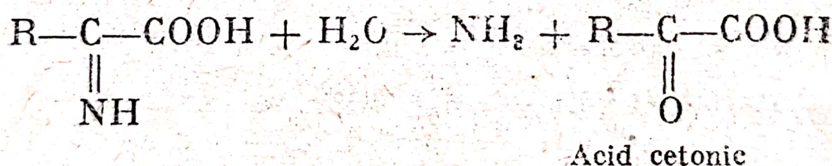


Ninhidrină

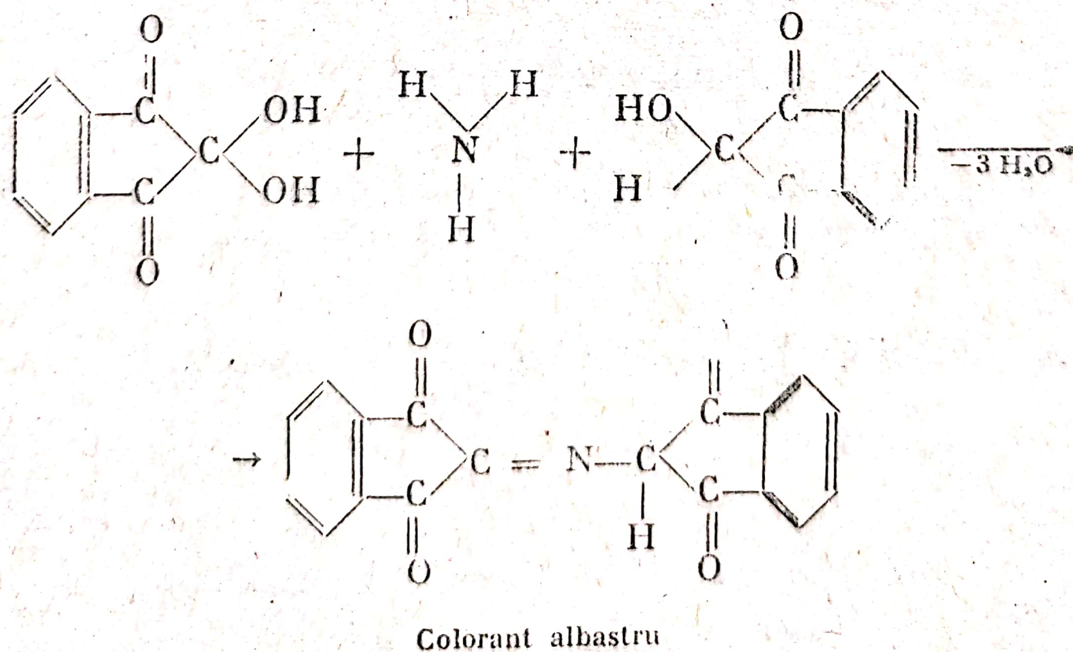
Ninhidrină redusă



Imină



Acid cetonic



Colorant albastru

Probleme :

1. 8,9 g dintr-o substanță *A*, fără culoare, neutră și care este solubilă atît în acizi cît și în baze, se dizolvă în 100 ml apă. 0,5 ml din această soluție, prin tratare cu acid azotos într-o aparatură specială, se transformă cantitativ într-o substanță *B* fără culoare, lichidă și acidă, în 2,48 l azot (măsurat la 750 tor și 25°C) și în apă. Azotul degajat s-a format jumătate din substanța *A* și jumătate din acidul azotos. Substanța *A* conține 40,45% C și 7,8% H și are masa moleculară 89.

a) Să se calculeze conținutul procentual de azot și oxigen, din substanța *A* și să se stabilească formula brută moleculară a acesteia.

b) Să se indice formula de structură a substanței *A* și ecuația reacției.

Soluție :

Se calculează întîi procentul de azot:

89 g substanța *A* .... 14 g azot

100 g substanța *A* x

$x = 15{,}73\%$

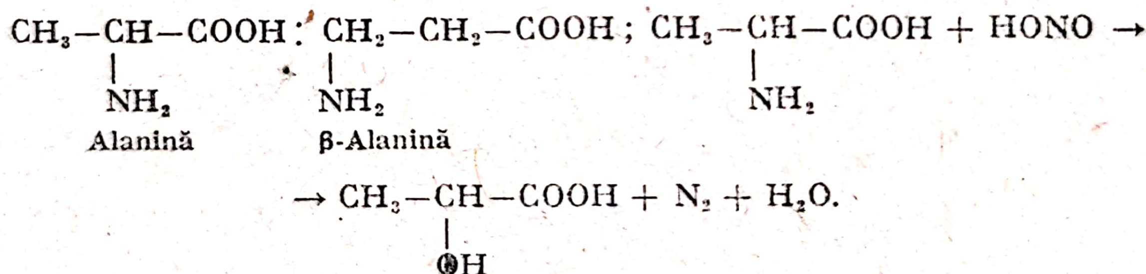
Procentul de oxigen se calculează prin diferență:

$100-(15{,}73+40{,}45+7{,}8)=36{,}02\%$. Apoi se calculează formula brută:

$$\frac{40{,}45\%\ \ C}{12}=3{,}37\ ;\quad \frac{15{,}73\%\ \ N}{14}=1{,}12\ ;\quad \frac{36{,}02\%\ \ O}{16}=2{,}25\ ;\quad \frac{7{,}8\%\ \ H}{1}=7{,}8.$$

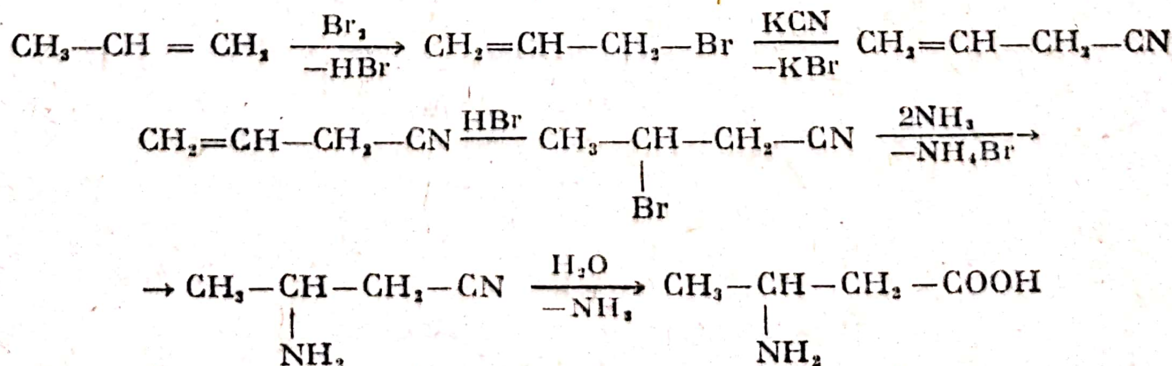
Împărțind aceste valori la cea mai mică dintre ele se obține: 3C ; 2O ; 1N ; 7H. Deci formula moleculară va fi: $(C_3H_7O_2N)_n = 89$; $n = 1$.

Substanța este un aminoacid cu structurile:

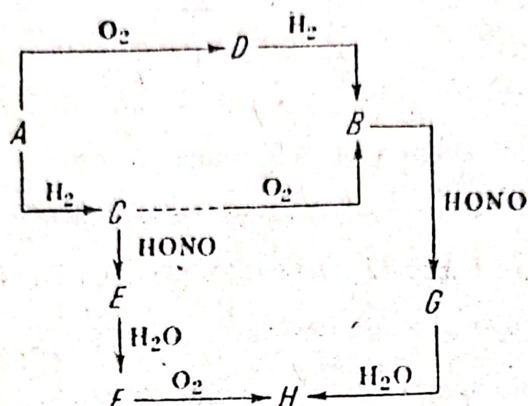


2. Să se indice reacțiile prin intermediul cărora se obține acidul β-aminobutiric din propenă și substanțe anorganice necesare și produșii secundari posibili.

Soluție :



3. O substanță organică cu compoziția $C_7H_7O_2N$ se prezintă sub forma a doi izomeri *A* și *B*. Aceștia pot participa la următoarea schemă de reacții:



Știind că substanța notată cu *H* este acidul salicilic, se cere:

a) Să se precizeze structura compușilor *A*, *B*, *C*, *D*, *E*, *F*, *G*, *H*.

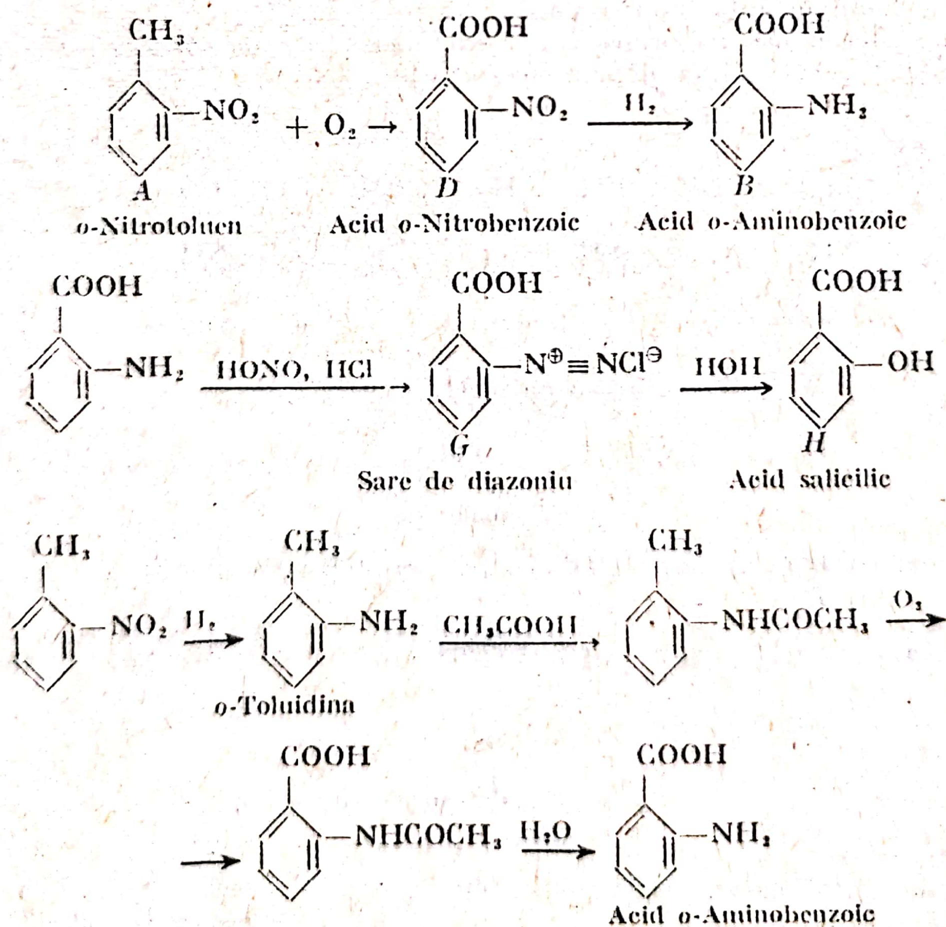
b) Să se completeze schema de transformare a compusului *C* în compusul *B*.

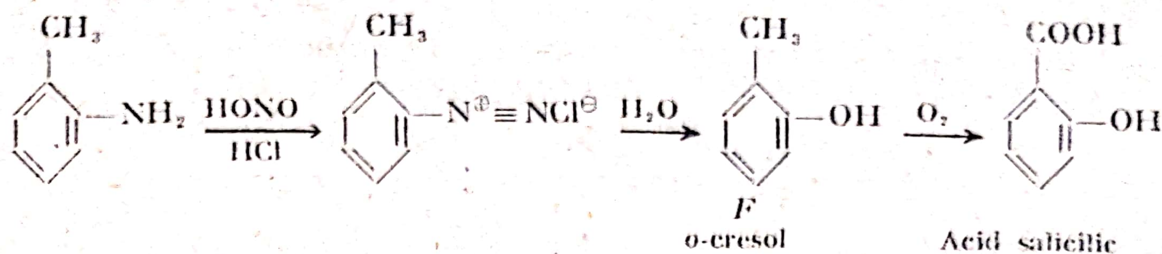
c) Să se precizeze natura izomeriei dintre *A* și *B*.

d) Să se arate ce alte tipuri de izomeri se pot intilni la compușii din această schemă.

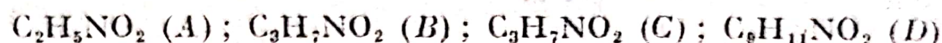
Soluție:

a), b)



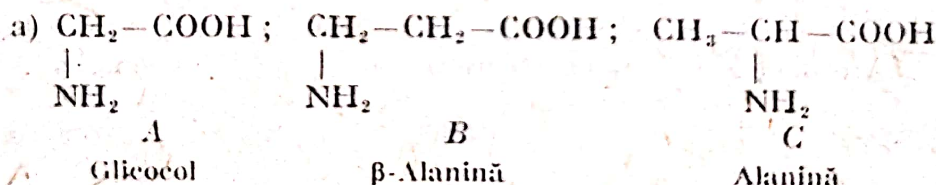


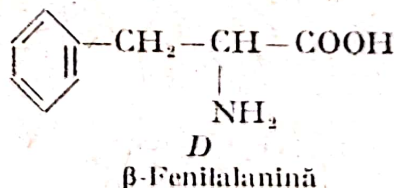
c) Compușii *A* și *B* sînt izomeri de funcțiune.
d) Izomerii de poziția (*o*, *m*, *p*).
*4. Patru specii de produse naturale au următoarele formule moleculare:


$C_2H_5NO_2$ (*A*) ; $C_3H_7NO_2$ (*B*) ; $C_3H_7NO_2$ (*C*) ; $C_9H_{11}NO_2$ (*D*)

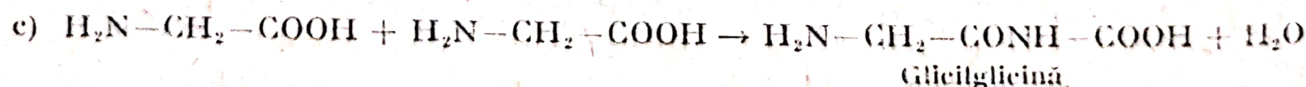
În timp ce în soluții neutre și acide formează săruri la azot, în mediu bazic formează săruri alcaline.
a) Să se scrie formulele structurale ale compușilor de la (*A*) la (*D*).
b) Care din substanțele *A*, *B*, *C* și *D* pot fi optic active și care sînt optic inactive.
c) În urma reacției a două molecule de *A* rezultă un produs ce conține o grupare tipică structurală întîlnită într-o clasă de produse naturale. Să se scrie și să se denumească această grupare.
Un compus organic ciclic important din punct de vedere industrial, conține, de asemenea, gruparea tipică cerută la punctul *C*.
d) Să se scrie formula structurală caracteristică a unei macromolecule care rezultă din acest compus ciclic.
e) Să se scrie unitatea structurală a unei alte macromolecule izomere, care, de asemenea, prezintă importanță industrială.
f) Ambele macromolecule formează o clasă importantă de substanțe din punct de vedere industrial. Să se indice numele acestei clase.

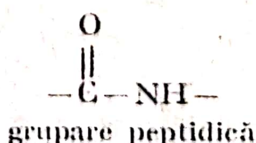
Soluție :



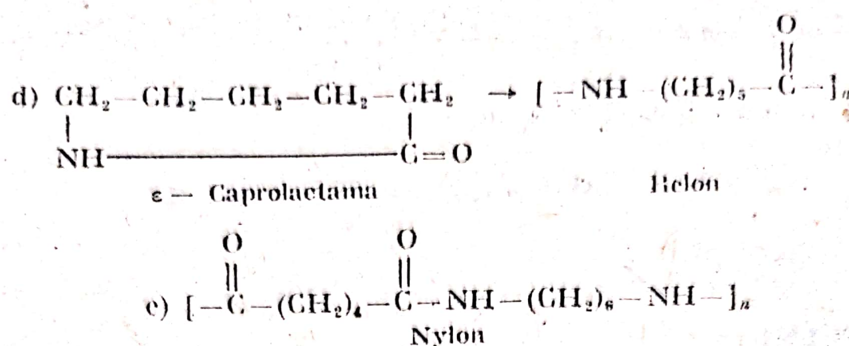


b) Optic activi sînt compușii *C* și *D*, deoarece au moleculele asimetrice. Optic inactivi sînt compușii *A* și *B*.


c) $H_2N-CH_2-COOH + H_2N-CH_2-COOH \rightarrow H_2N-CH_2-CONH-COOH + H_2O$
Glicilglicină



* Olimpiada internațională de chimie, 1976.



f) Fibre poliamidice.

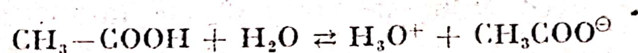
5. Se dă o soluţie de acid acetic 0,1 N. Se cere:

a) *p*H-ul soluţiei de acid.

b) *p*H-ul soluţiei după neutralizare în proporţie 80% cu NaOH 0,1 N.

Soluţie:

a) În apă acidul acetic ionizează astfel:



$$CH_3-COOH + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CH_3COO^\ominus$$

Scriind legea acţiunii maselor pentru această reacţie se obţine:

$$K = \frac{[H_3O^\oplus][CH_3COO^\ominus]}{[CH_3COOH][H_2O]}$$

$$K_a = K[H_2O] = \frac{[H_3O^\oplus][CH_3COO^\ominus]}{[CH_3COOH]}$$

Dar, conform ecuaţiei chimice $[H_3O^\oplus] = [CH_3COO^\ominus]$

(Soluţia de acid nefiind prea diluată se consideră $(CH_3COOH) = C_{acid} = 0{,}1$ N).

În acest caz:

$$K_a = \frac{[H_3O^\oplus]^2}{C_{acid}} \Rightarrow [H_3O^\oplus] = \sqrt{K_aC_a}$$

Conform definiţiei, $pH = -\log[H_3O^\oplus]$

$$pH = -\log\sqrt{K_aC_a}; \qquad pH = -\frac{1}{2}\log K_a - \frac{1}{2}\log C_a.$$

Înlocuind valorile lui K_a şi C_a se obţine:

$$pH = -\frac{1}{2}\log 1{,}8\cdot10^{-5} - \frac{1}{2}\log 10^{-1} = 2{,}87.$$

b) La neutralizarea CH_3COOH cu NaOH 0,1 N se obţine o soluţie care conţine CH_3COONa şi CH_3COOH.

După cum se ştie, CH_3COOH şi CH_3COONa formează un amestec tampon, căruia i se calculează *p*H-ul astfel:

Se pornește de la relația : $K_a = \frac{[H_3O^{\oplus}][CH_3COO^{\ominus}]}{[CH_3COOH]}$ unde $[H_3O^{\oplus}] = \frac{K[CH_3COOH]}{[CH_3COO^{\ominus}]}$.

pH-ul soluției tampon se calculează după formula :

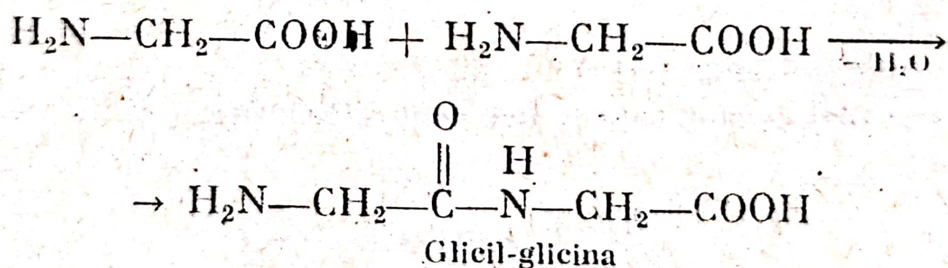
$$pH = pK_a - \log \frac{C_a}{C_s}.$$

3.12. PROTEINE

3.12.1. Peptide

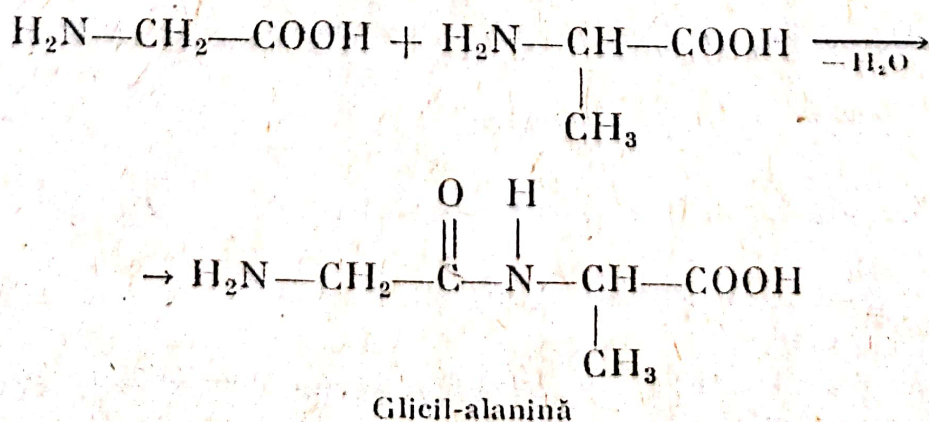
Peptidele se obțin printr-o reacție de condensare intermoleculară cu eliminare de apă între două sau mai multe molecule de α-aminoacizi.

În urma reacției apar noi legături covalente carbon-azot $-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{N}-$ — amidice numite și legături peptidice. Aceste legături se găsesc și în proteine și constituite o caracteristică structurală a acestora. Astfel, din două molecule de glicină se formează o dipeptidă :

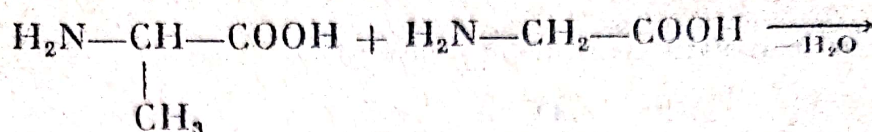


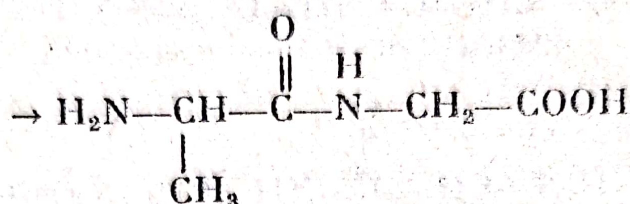
Glicil-glicina

Dintr-o moleculă de glicină și o moleculă de alanină se formează două dipeptide :



Glicil-alanină

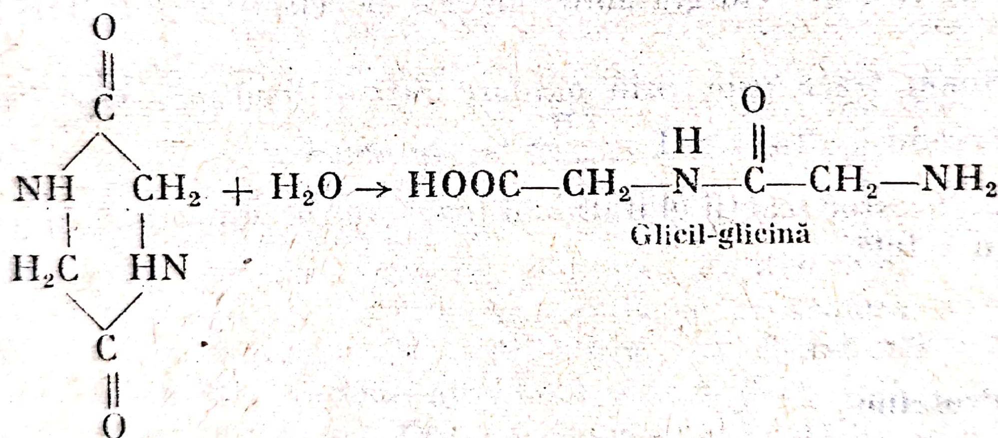




Alanil-glicina

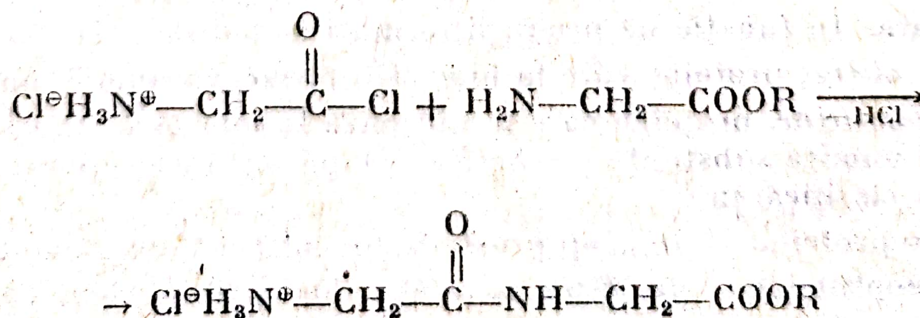
Din glicină și alanină se pot obține șase tripeptide, adică: GGA(1), GAG(2), GAA(3), AGG(4), AAG(5), AGA(6), (P_3 permutări de trei).

Preparare. 1) Hidroliza dicetopiperazinei:

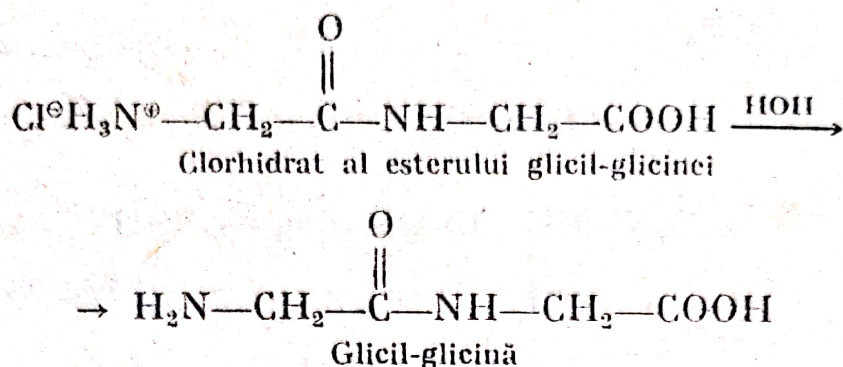


Glicil-glicină

2) Din cloruri acide ale aminoacizilor prin condensare cu esteri ai acestora:



Esterul prin hidroliză conduce la dipeptida liberă :



$$Cl^{\ominus}H_3N^{\oplus}—CH_2—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—NH—CH_2—COOH \xrightarrow{HOH}$$

Clorhidrat al esterului glicil-glicinei

$$\rightarrow H_2N—CH_2—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—NH—CH_2—COOH$$

Glicil-glicină

Proprietăţi. Majoritatea peptidelor inferioare sînt substanţe incolore, cristaline, solubile în apă, care nu coagulează sub influenţa căldurii. Prezintă, ca şi aminoacizii, caracter amfoter deoarece conţin grupele $—NH_2$ şi COOH libere. Dau reacţiile de culoare caracteristice aminoacizilor şi proteinelor. Prin hidroliză pun în libertate aminoacizii respectivi. Prima tripeptidă naturală, glutationul, izolată din drojdia de bere, cuprinde un rest de acid glutamic, un rest de cisteină şi un rest de glicocol.

Glutationul trece uşor prin oxidare într-o disulfură, care la rîndul ei poate fi redusă : $2\ G—SH \underset{+2\,H}{\overset{-2\,H}{\rightleftarrows}} G—S—S—G$.

Datorită acestor reacţii glutationul joacă un rol important în reacţiile redox din celule.

3.12.2. Proteine

Definiţie. Proteinele sînt combinaţii macromoleculare formate din resturi de aminoacizi unite prin legături peptidice. Ele intră în compoziţia oricărei celule vegetale sau animale. Se găsesc în cantităţi mari în nucleul celulelor şi formează masa protoplasmei celulare.

Clasificare. În funcţie de produşii formaţi la hidroliză se clasifică în :

a) *holoproteine*, proteine care la hidroliză formează numai aminoacizi ;

b) *heteroproteine*, proteine care la hidroliză formează şi alte substanţe neproteice numite substanţe prostetice. După natura grupului prostetic acestea se clasifică în :

— cromoproteine — au grup prostetic un colorant (ex. hemoglobina) ;

— nucleoproteine — au grup prostetic un acid nucleic (ADN sau ARN) ;

— fosfoproteine — au un grup prostetic acidul fosforic (cazeina din lapte) ;

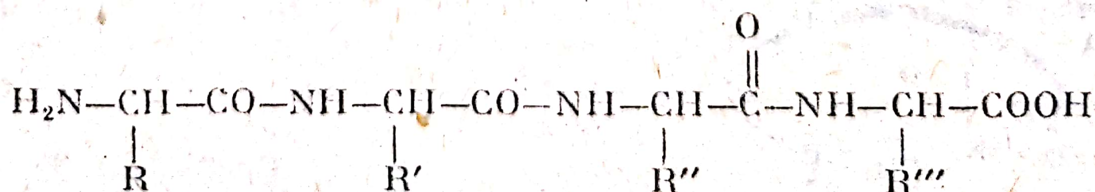
— glicoproteine — au grup prostetic un glucid.

Caracter specific. În organism proteinele îndeplinesc roluri structurale și roluri funcționale. Rolul structural rezultă din faptul că celulele tuturor țesuturilor sînt constituite în primul rînd din proteine.

Sînt proteine enzimele (catalizatorii) care fac posibile nenumăratele reacții chimice ; anticorpii sînt substanțele produse de organism pentru a se apăra de substanțele străine sau de bacteriile ce pătrund în celulele lor, pigmenții respiratori, cum este de exemplu, hemoglobina, care joacă un rol atît de important în transportul oxigenului de la plămîni la organe, substanța contractilă din mușchi, care transformă energia anumitor reacții chimice în energie mecanică.

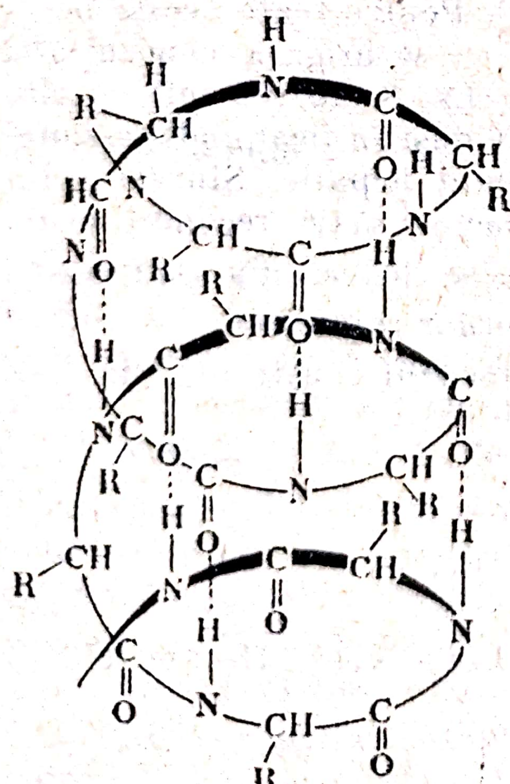
Proteinele care îndeplinesc toate aceste funcții diferă de la o specie la alta, uneori chiar între indivizii aceleeași specii. Nici un act vital nu are loc fără participarea proteinelor cu un rol funcțional bine definit. Orice funcție presupune uzură. Spre exemplu pielea, mucoasa traiectului digestiv se descuamează ; proteinele secrețiilor digestive se degradează și se elimină prin fecale. Se uzează și proteinele citoplasmatice. Pe de altă parte, unele proteine cu roluri structurale se pierd și ele ; spre exemplu părul și unghiile (prin tăiere). Așadar, indiferent de rolul pe care proteinele îl îndeplinesc în organism, ele se uzează și se pierd. De aceea trebuie înlocuite. Uneori este nevoie să se formeze țesuturi noi (de exemplu în organismele tinere care cresc sau organismele adulte aflate în situații speciale : gestație, alăptare). Pentru toate aceste nevoi organismul face apel la aminoacizi. După ce se asigură concentrația normală în aminoacizii aflați în sînge, (5—8 mg/100 ml), o altă parte din aminoacizii fondului metabolic sînt duși în ficat unde se sintetizează proteine serice specifice paremchinului hepatic. Sîngele vehiculează aceste proteine la țesuturile care au nevoie să fie recondiționate. La nivelul acestor țesuturi, proteinele serice se dizlocă din aminoacizii lor și se sintetizează proteine specifice țesuturilor respective.

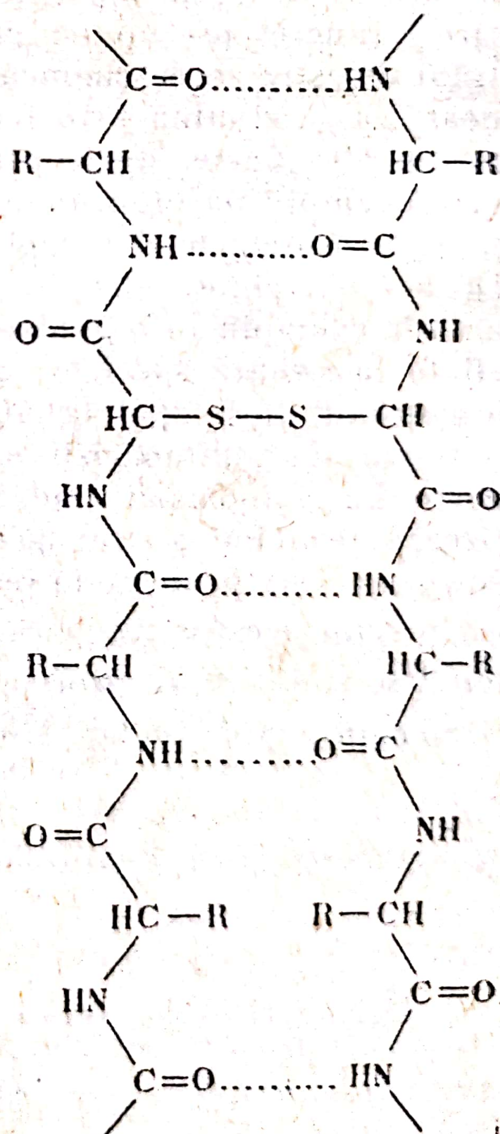
Structura proteinelor. Moleculele proteinelor sînt constituite din aminoacizi uniți prin legături peptidice : $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{H}{|}}{N}-$



Ele conțin la capetele catenei polipeptidice grupa $—NH_2$ și —COOH libere. Proprietățile specifice ale diverselor proteine se datorează naturii radicalilor, R, R′, R″, R‴, numărului de aminoacizi cum și locului lor în catena polipeptidică. Macromoleculele proteinelor se unesc între ele și prin punți de hidrogen care se formează între grupările $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$ și —HN— care aparțin la două laațuri diferite sau chiar prin grupările care se găsesc grefate pe radicali.

Structura primară a proteinelor este dată de numărul, natura și succesiunea aminoacizilor în catena polipeptidică. Structura secundară este dată atît de straturile încrețite, cît și de elicea α, de forma unei scări în spirală, în care fiecare rest de aminoacid corespunde unei trepte.





S-a stabilit că macromoleculele proteinelor au anumite conformaţii bine definite. Multe au formă de elice datorită legăturilor de hidrogen din interiorul macromoleculelor, altele mai ales cînd sînt mult alungite prin tracţiune mecanică, au conformaţie de fibre, în care macromoleculele sînt orientate paralel. Dintre proteinele fibroase mai importante se pot aminti : keratinele din păr, copite, coarne, unghii, lînă, fibroina din firul de mătase naturală, colagenul, componentă principală a pielii şi a părţii organice din oase. Proteinele fibrilare sînt insolubile în apă. Alte proteine au formă globulară şi sînt solubile în apă sau soluţii diluate de săruri. Proteinele din sînge au o structură globulară. Sîngele este o suspensie de globule albe şi roşii într-un lichid omogen numit şi plasmă. Globulele roşii conţin proteină roşie din sînge numit hemoglobină. Plasma conţine trei grupe de proteine sub denumirile de *fibrinogen*, *globulină* şi *albumină*. Fibrinogenul este aceea proteină care coagulează uşor formînd un gel reversibil : fibrina. (Coagularea sîngelui, pentru închiderea rănilor, este prima condiţie a vindecării lor).

Printre globuline se numără anticorpii, proteine sintetizate de organism pentru a se apăra de proteine străine (numite antigeni), produse de microorganisme sau introduse în organism întîmplător, care sînt toxice sau au un efect nociv asupra organismului gazdă. Bolile infecţioase se datoresc proteinelor (toxinelor) produse de microorganisme. Anticorpii formează cu antigenii precipitate insolubile, făcîndu-i inofensivi pentru organism.

Proteinele vegetale, protaminele, glutaminele, albuminele, histonele au structură globulară.

Modificarea conformaţiei naturale a proteinelor, de exemplu prin ruperea legăturilor de hidrogen din interiorul macromoleculelor, se manifestă prin schimbarea aspectului şi proprietăţilor proteinelor, fenomen cunoscut sub numele de denaturare. Denaturarea poate fi reversibilă şi ireversibilă. Denaturarea reversibilă este determinată de agenţi fizici (ex. frigul) ; aşa se explică conservarea cărnii şi altor alimente prin frig. Prin revenirea la temperatura camerei proteinele îşi recapătă proprietăţile. Agenţii chimici ca unele enzime, soluţii ale unor substanţe ce formează uşor legături de hidrogen cu proteina produc aceleaşi modificări. (De exemplu, o enzimă îşi pierde proprietatea de a cataliza reacţii pe care le influenţează normal). Denaturarea ireversibilă se poate face cu : agenţi fizici (temperatura ridicată — coagularea albuşului de ou la cald) ; raze γ şi prin agenţi chimici (cu enzime — coagularea laptelui de cheagul care se află în stomacul animalelor tinere) ; cu săruri ale metalelor grele, acizi concentraţi. Pe această proprietate se bazează folosirea proteinelor ca antidot în otrăviri cu săruri ale metalelor grele şi cu acizi minerali concentraţi.

Proprietăți. Proteinele au structură amorfă sau cristalină. Proteinele globulare în general sînt solubile în apă. Cele fibrilare sînt insolubile în apă și în contact cu apa prezintă fenomenul de gonflare (fixează apa datorită hidratării grupelor polare).

Soluțiile proteinelor prezintă proprietățile sistemelor coloidale. În soluții se comportă ca și aminoacizii, formînd amfioni. Au caracter amfoter. În mediu acid formează cationi, iar în mediu bazic, anioni. Dacă se trece un curent electric printr-o soluție acidă sau bazică a unei proteine, sub acțiunea curentului electric proteinele migrează spre unul sau altul dintre electrozi. Fenomenul se numește electroforeză. În mediu acid, proteinele migrează la catod (cataforeză), iar în mediu bazic la anod (anaforeză).

Dacă prin soluția neutră a unei proteine se trece un curent electric, moleculele nu migrează într-un cîmp electric.

Se numește punct pH_i (punct izoelectric), al unui aminoacid sau al unei proteine acea concentrație a ionilor de hidrogen la care soluția sa conține anioni și cationi ai aminoacidului sau proteinei în proporție egală.

Punctul izoelectric este determinat de raportul dintre numărul grupărilor carboxilice și al grupărilor aminice.

Punctele izoelectrice ale aminoacizilor și proteinelor se găsesc în general în regiuni slab acide. În apă solubilitatea acestor substanțe este minimă la punctul izoelectric și ea crește atît în regiunea acidă, cît și în cea bazică. În organismul viu proteinele îndeplinesc rolul unor sisteme tampon, deoarece neutralizează atît acizii cît și bazele, menținînd astfel constant pH-ul lichidelor din organism.

Reacții de identificare. Proteinele dau unele reacții de coagulare și de culoare cu ajutorul cărora pot fi identificate. Proteinele solubile în apă sau în soluții diluate de săruri coagulează prin încălzire, sau cu acizii minerali tari, alcool sau acetonă.

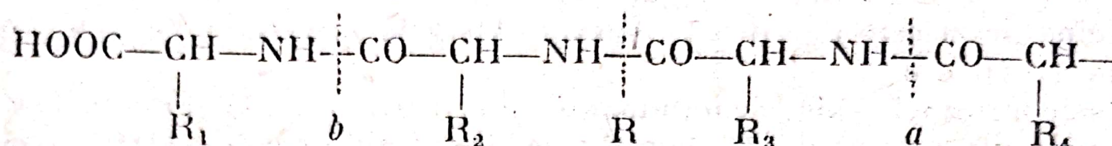
Reacția biuretului. Dacă se tratează o soluție alcalină de proteină cu $CuSO_4$ se obține o colorație albastru-violet, datorită grupelor peptidice.

Reacția xantoproteică. La tratarea unei proteine cu NHO_3 concentrat apare o colorație galbenă datorită nitrării nucleelor aromatice pe care le conțin unii aminoacizi.

Digestia și asimilația proteinelor. Spre deosebire de plante, organismele animale nu asimilează combinații anorganice ale azotului. Animalele sînt nevoite să utilizeze proteinele conținute în hrana lor. Acestea nu pot fi folosite ca atare, deoarece organismele animale nu asimilează decît aminoacizi liberi. În cursul digestiei, proteinele sînt hidrolizate pînă la aminoacizi.

Deoarece saliva nu conține enzime care să hidrolizeze proteinele din hrană, acestea nu suferă nici o modificare în gură. Enzimele hidrolizante

pentru proteine se găsesc în sucurile gastrice: stomacal, pancreatic şi intestinal. Aceste enzime se numesc peptidaze deoarece catalizează hidroliza legăturilor peptidice din lanţuri polipeptidice:

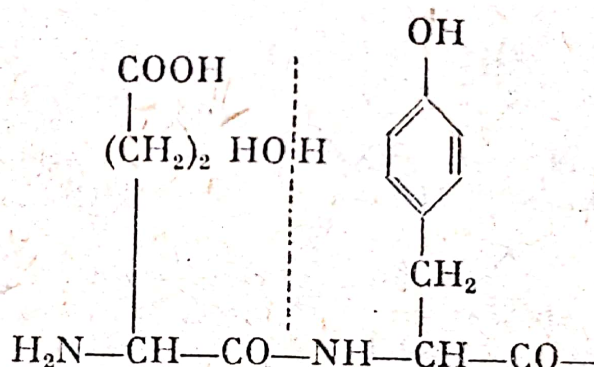


Peptidazele se împart în:

a) endopeptidaze care înlesnesc ruperea lanţurilor polipeptidice în interiorul lor;

b) exopeptidaze care detaşează resturi terminale de aminoacizi din lanţurile polipeptidice.

Prima peptidază întîlnită de alimentele ingerate este pepsina din stomac, activă în mediu puternic acid. Ea este o endopeptidază care hidrolizează legăturile peptidice dintre carboxilul cel mai apropiat de gruparea aminică a unui aminoacid monoaminomonocarboxilic, (glutamic, asparagic) şi gruparea NH_2 a unui aminoacid aromatic (tirozină, fenilalanină):

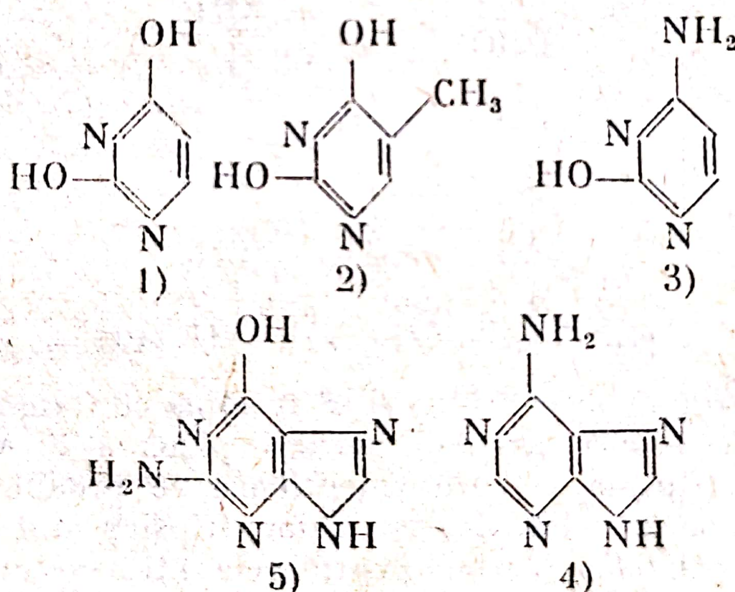


Digestia din stomac se continuă şi se termină cu formarea de peptide mari, care sînt supuse acţiunii sucului pancreatic. Acesta cuprinde tripsina, chimiotripsina şi carboxipeptidaza ce produc hidroliza peptidelor la aminoacizi. Tripsina şi chimiotripsina sînt endopeptidaze active în mediu slab bazic. Carboxipeptidazele sînt secretate de pancreas, iar aminopeptidazele de mucoasa intestinală. Aminoacizii rezultaţi sînt absorbiţi de mucoasa intestinală şi trec în sînge, care-i duce la ficat unde sînt legaţi cap la cap cu ajutorul ARN-ului şi ribozomilor. În ansamblu, sinteza proteică este un proces foarte rapid, durează cîteva fracţiuni de secundă.

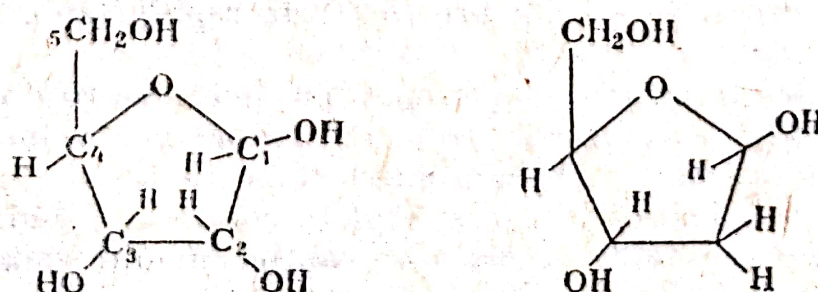
Organismele animalelor superioare nu pot sintetiza decît anumiţi aminoacizi. Alţi aminoacizi, pe care organismul animal nu-i poate sintetiza (aminoacizii indispensabili) trebuie să fie conţinuţi în hrană în cantitate suficientă. Carnea şi laptele conţin toţi aminoacizii indispensabili. Unele proteine vegetale nu conţin anumiţi aminoacizi. Astfel

zeina din porumb nu conţine lisină şi conţine prea puţin triptofan. De aceea, porumbul singur este un aliment incomplet şi trebuie completat cu alte alimente bogate în proteine. Cantitatea necesară de proteine pe zi este de 70 g la bărbat, 60 g la femeie şi 70 g la copiii de peste 10 ani.

Nucleoprotidele sînt componente ale tuturor celulelor vii. Ele se compun dintr-o proteină legată de un acid nucleic. Acizii nucleici sînt compuşi macromoleculari în a căror compoziţie intră H_3PO_4, o pentoză (dezoxiriboza sau riboza) şi o bază organică azotată heterociclică. În compoziţia lor intră cinci baze azotate: trei baze derivate de la pirimidină (N, N) 1) uracil; 2) timina; 3) citozina şi două baze derivate de la purină (N, N, N, NH): 4) adenina şi 5) guanina:

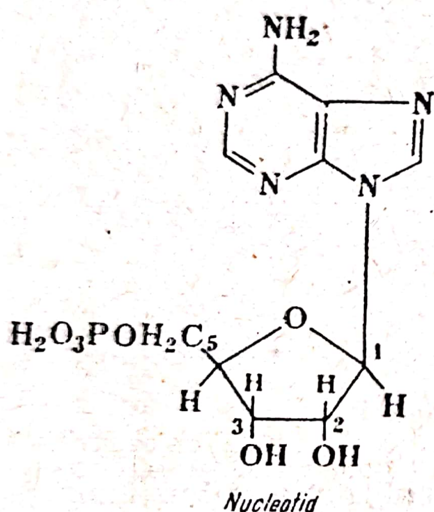


Cele două pentoze pot fi: riboza b) şi dezoxiriboza b) care prezintă un OH în minus la carbonul 2:

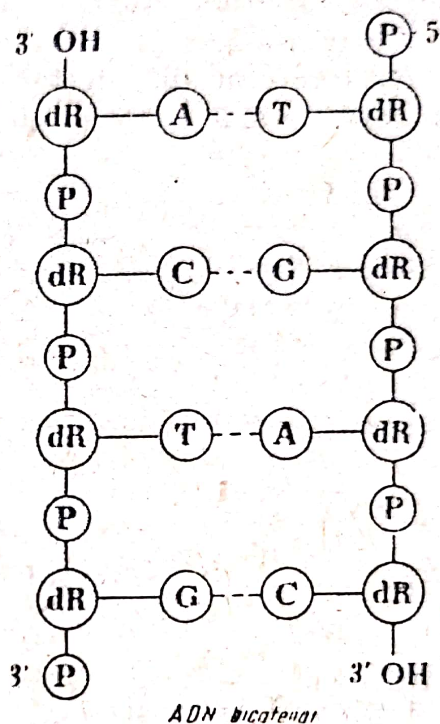


Un nucleotid cuprinde : a) — nucleozid : {— pentoză, — bază azotată}
(unitate structurală de b) — H_3PO_4
acizi nucleici)

Exemplu :



Nucleotid



ADN bicatenar

Mai multe nucleotide se unesc între ele prin eliminarea unei molecule de apă între OH de la C_3 al pentozei și un rest de acid fosforic al altui nucleotid formîndu-se o nouă legătură esterică : molecula acizilor nucleici are formă de spirală, asemănătoare proteinelor în formă de elice dublă în care cele două lanțuri se leagă prin legături de hidrogen stabilite între baze : A—T și C—G la ADN sau A—U și G—C la ARN.

Cele două categorii de acizi nucleici ADN și ARN diferă prin : constituție, greutăți moleculare și prin rolul pe care îl îndeplinesc. În ADN pentoza este dezoxiriboza, iar în ARN, riboza. La cei doi acizi diferă, de asemenea, secvența celor patru baze :

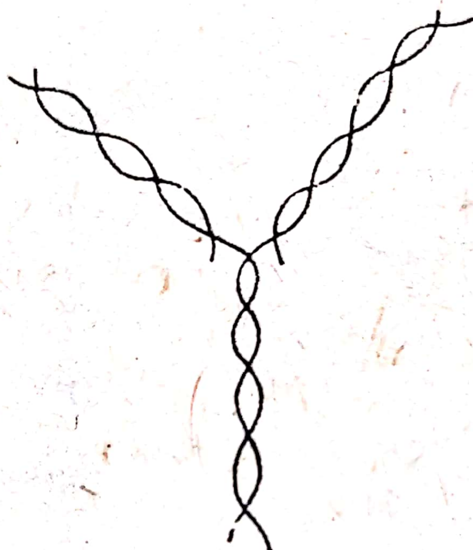
La ADN intră : A, C, T, G.

La ARN intră : U, G, A, C.

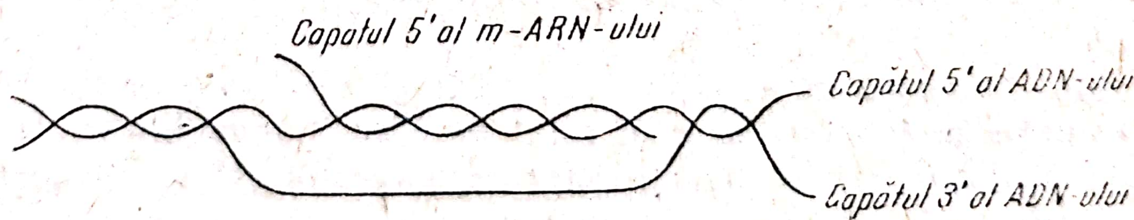
ADN are greutate moleculară mare, se află în cromozomii din nuclei și îndeplinește rolul de a fi sediul caracterelor ereditare.

ARN are greutatea moleculară mică, se află în cromozomii din nuclei și îndeplinește rolul de participant la sinteza proteinelor. ARN se mai găsește și în citoplasmă. Nucleele celulelor sînt compuse din filamente

macromoleculare de acizi nucleici, numite cromozomi. La rîndul lor cromozomii sînt compuşi din elemente mai simple numite gene. În gene sînt codificate caracterele ereditare ale vieţuitoarelor, (adică regiuni responsabile de sinteza unui lanţ polipeptidic). În cursul diviziunii celulare (mitoza) fiecare cromozom se divide longitudinal în doi cromozomi identici, compuşi din aceleaşi gene. Aşa se explică asemănarea dintre părinţi şi copii pe de o parte, iar pe de altă parte păstrarea caracterelor distinctive în cursul vieţii aceluiaşi individ, deşi se ştie că celulele sale se reînnoiesc necontenit prin diviziune.



Acest proces de replicare întocmai, conform tiparului, explică reproducerea ADN-ului din celula germinală în cromozomii tuturor celulelor din organism. Secvenţa de aminoacizi care urmează să se formeze este determinată de un fragment de acid dezoxiribonucleic. La nivelul acestui fragment (deci pe o catenă de ADN genetic, material), se sintetizează *m*-ARN (ARN-mesager) :



După ce s-a făcut transmiterea informaţiei genetice din ADN în *m*-ARN (deci după ce s-a format ARN-ul mesager) acesta părăseşte cromozomii din nucleu şi trece în citoplasmă unde întîlneşte ribozomii şi la nivelul lor are loc sinteza proteinelor. Ribozomii sînt particule subcelulare alcătuite din acizi ribonucleici şi proteine în proporţie 1 : 1, 2 : 1.

Germenii care provoacă bolile infecţioase sînt microorganisme (bacterii), fie virusuri. Microorganismele sînt celule vii, vizibile la microscop, care se înmulţesc prin diviziune celulară şi pot fi cultivate în medii sau soluţii ce conţin substanţe hrănitoare necesare vieţii lor. Virusurile sînt particule mult mai mici, invizibile la microscop şi care străbat prin filtrele cu pori fini care reţin bacteriile. Printre maladiile produse de virusuri se numără : turbarea, pojarul, variola, poliomielita, gripa, guturaiul.

Virusurile nu se înmulţesc prin medii de cultură ci numai în interiorul celulelor vii folosind nu numai aminoacizii şi componentele acizilor nucleici ci şi energia eliberată de unele reacţii chimice ale celulelor gazdă. După cîtva timp celula gazdă este omorîtă şi sînt atacate alte celule. Virusurile multor substanţe au fost izolate în stare pură şi sînt nucleoprotide. Prin faptul că se reproduc (deşi numai în interiorul unor celule vii) virusurile prezintă caracter de fiinţe vii. De aceea, virusurile pot fi considerate ca o punte între materia vie şi cea fără viaţă

3.12.3. Enzime (denumire veche — fermenţi)

Enzimele sînt catalizatorii reacţiilor chimice desfăşurate în organism, de aceea li se spune şi biocatalizatori.

Particularităţi. Reacţiile chimice din organism au loc în celule şi sînt reacţii de echilibru. Cu toate acestea ele se desfăşoară într-o singură direcţie, fiind înlănţuite, în sensul că produsul de reacţie este reactant într-o a doua reacţie.

Participanţii la aceste reacţii sînt fie constituenţi ai organismului aflaţi în stare de degradare sau de refacere, fie produşi din raţiile alimentare ; de aceea, reacţiile din organism se numesc reacţii metabolice. Enzimele sînt proteine globulare a căror activitate este mai scurtă decît aceea a catalizatorilor anorganici.

Această activitate este deţinută de o regiune din molecula proteică — numită centru activ.

Există însă multe proteine enzimatice care nu devin active decît dacă se unesc cu anumite molecule de natură neproteică şi cu structură specială favorabilă desfăşurării reacţiilor enzimatice. În aceste cazuri proteina inactivă se numeşte apoenzimă.

Moleculele de natură neproteică care-i conferă activitatea enzimatică, se numesc coenzime, iar rezultatul unirii apoenzimei cu coenzima este holoenzima (enzimă activă). Coenzimele îşi îndeplinesc funcţia catalitică

asupra substanţei numai în prezenţa unei enzime. Coenzima are masa moleculară mică şi spre deosebire de apoenzima proteică este termostabilă.

Ea se poate elibera din holoenzimă prin diverse procedee. Participă la reacţie, adică suferă o reacţie chimică.

Multe coenzime conţin vitamine. Apoenzima are specificitate de substrat în sensul că alege substratul căruia trebuie să-i facă modificarea.

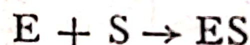
Specificitatea enzimei poate fi :

— absolută — catalizează o singură reacţie la o singură substanţă. Ex. enzima urează produce hidroliza ureei ;

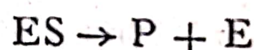
— de grup — enzima ce catalizează o anume reacţie dar care este dată de mai multe substanţe înrudite. Ex. enzima maltaza catalizează toate legăturile 1,4 — glicozidice ;

— stereochimică — catalizează reacţii la care participă sau la care ia naştere un anume izomer steric.

Mecanismul acţiunii enzimatice. Enzima E formează cu substratul S un produs intermediar foarte reactiv dar cu viaţă scurtă ES, în care substratul se află în stare activată. În această formă suferă modificări electronice sub acţiunea centrilor activi ai enzimei rezultînd produsul de reacţie P şi enzima E :



$$E + S \rightarrow ES$$



$$ES \rightarrow P + E$$

Factori ce influenţează activitatea enzimatică. *Temperatura.* La creşterea temperaturii creşte energia cinetică E_c a moleculelor reactante şi activitatea enzimatică creşte. Ridicînd însă temperatura peste 40°C activitatea enzimelor scade brusc, deoarece la această temperatură se rup legăturile chimice caracteristice structurii secundare a proteinei enzimatice şi aceasta se denaturează.

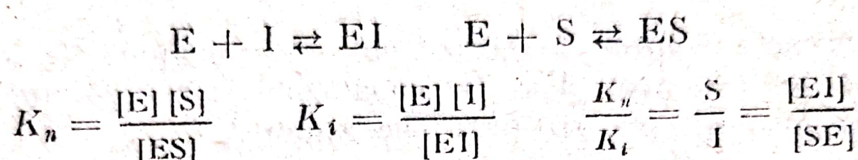
Influenţa pH-ului. Se numeşte *p*H optim al unei enzime, *p*H-ul mediului la care activitatea enzimei este cea mai mare. În general activitatea enzimelor este optimă între *p*H 5 şi 9. Totuşi unele enzime au acţiune mare la un *p*H în afara acestor limite. Ex. pepsina are un *p*H optim 1,5.

Influenţa ionilor. Ionii aflaţi în mediul de reacţie influenţează acţiunea enzimelor deoarece determină fixarea apei în mai mare sau mai mică măsură, pe molecula proteinei enzimatice.

Influenţa radiaţiilor. Enzimele îşi micşorează activitatea sub acţiunea radiaţiilor energice (cu lungimi de undă mici — raze γ sau raze X). Efectul se datoreşte în parte oxidării unei grupe funcţionale din constituenţii enzimei de către peroxizi formaţi sub acţiunea radiaţiilor cu energie mare.

Activitatea enzimelor are loc în prezenţă de:
— ioni metalici: Mg^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+};
— ioni negativi: Cl^-;
— coenzime: FAD, FAN, DPN, CoA, NAD.

Inhibiţia enzimatică. Inhibitorii sînt substanţe ce micşorează sau anulează activitatea enzimatică după mecanismul:



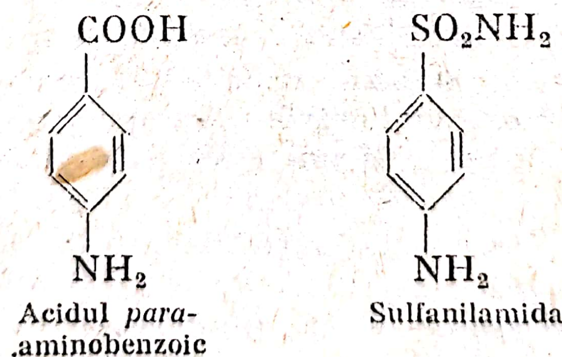
$$E + I \rightleftarrows EI \qquad E + S \rightleftarrows ES$$

$$K_n = \frac{[E][S]}{[ES]} \qquad K_i = \frac{[E][I]}{[EI]} \qquad \frac{K_n}{K_i} = \frac{S}{I} = \frac{[EI]}{[SE]}$$

K_n, K_i = constante de disociere

Raportul $\frac{[EI]}{[ES]} = \frac{K_n}{K_i}$ este o măsură a gradului de inhibiţie. Pentru a se produce inhibiţia trebuie ca K_i să fie mai mare decît K_n. Cu cît EI este mai mare cu atît inhibiţia este mai mare.

Multe medicamente îşi exercită acţiunea lor curativă inhibînd procese enzimatice vitale în microorganismele patogene şi anume reacţionînd ca un fals substrat. Unele bacterii, cum ar fi Staphylococus, au nevoie în procesul lor de dezvoltare de un aminoacid aromatic, acidul *para*-aminobenzoic. Ele se pot înmulţi şi pot creşte în organismul omului deoarece în sînge şi în ţesuturi se găsesc suficiente cantităţi din această substanţă. Primul medicament folosit cu succes pentru tratarea infecţiilor produse de aceste bacterii a fost sulfamida:



Acidul *para*-aminobenzoic — Sulfanilamida

Moleculele celor doi compuşi sînt foarte asemănătoare ca mărime, formă şi proprietăţi chimice. Acţiunea sulfamidei se explică prin faptul că formează cu enzima un compus ce blochează centrii activi. Aceştia nu mai sînt astfel disponibili pentru substratul necesar bacteriei, acidul *para*-aminobenzoic.

Clasificarea enzimelor se face după tipul de reacție la care participă adăugîndu-se sufixul „ază". O clasificare simplificată prezintă enzimele în trei clase:

1) Hidrolazele, enzime care desfac substratul prin fixarea elementelor apei. Subclasele acestei grupe apar după natura legăturii asupra căreia acționează enzima: esteraza, glicozidaza, amidaza, peptidaza, fosfataza.

2) Transferazele conduc la transferul unor grupări de atomi de pe un donor pe un acceptor. Ex. transacilazele transferă un radical acil R—CO la un acceptor cu ajutorul coenzimei A.

3) Oxidoreductazele sînt enzime care transportă hidrogen sau electroni. Dehidrogenazele pot fi aerobe și anaerobe. Într-o dehidrogenază există un donor de hidrogen și un transportor care-l poartă pînă la acceptorul ce-l fixează. Dehidrogenazele sînt deci transportori enzimatici de hidrogen, în același timp ele labilizează hidrogenul din substrat. Dacă acceptorul de hidrogen este oxigenul atunci dehidrogenazele sînt aerobe. Dacă acceptorul de hidrogen este o substanță organică atunci vor fi anaerobe.

3.12.4. Vitamine

Sînt substanțe organice necesare în cantități minime organismului, care provin din rația alimentară. Unele sînt produse și de flora intestinală.

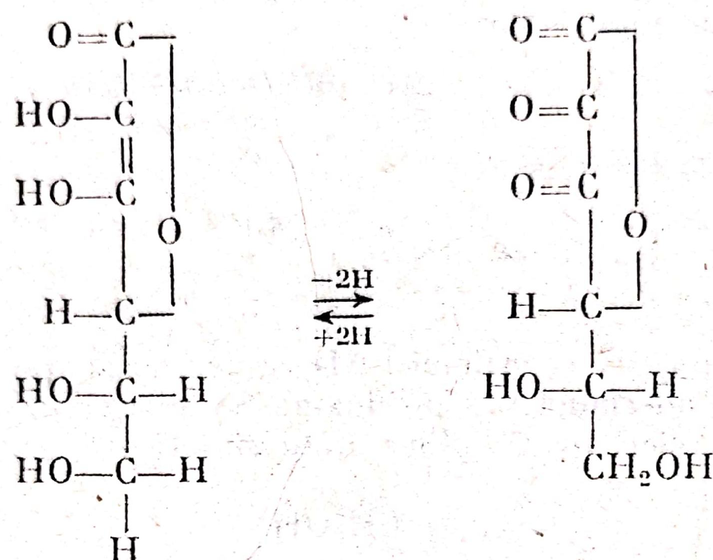
Vitaminele reglează una sau mai multe faze ale metabolismului intermediar, influențează activitatea enzimelor sau intervin direct în procese redox și chiar în sinteza enzimelor. Lipsa accentuată de vitamine duce la avitaminoze. Tulburările care apar sînt caracteristice pentru fiecare vitamină în parte și pot duce pînă la moartea omului sau animalului.

Denumirea de vitamine se datorește lui Funck care prepară în anul 1911 din tărîțele de orez substanța curativă a polinevritei și consideră greșit că ea conține o grupă $—NH_2$, fiind numită de autor „vitamină" (amină indispensabilă vieții).

Clasificarea vitaminelor. Nu se poate face o clasificare după compoziția chimică, deoarece aparțin la clase de substanțe diferite. După solubilitate se clasifică în: vitamine hidrosolubile și liposolubile.

Vitamine solubile în apă (hidrosolubile). *Vitamina C* (acidul ascorbic). Este un reducător puternic, oxidîndu-se la acid dehidroascorbic. Se găsește în: ardei, pătrunjel, măcieș, lămîi, cartofi. Lipsa acestei vita-

mine duce la scorbut caracterizat la copil prin oprirea creșterii, anemie hipocromă, stare subfebrilă, tulburări digestive (diaree), hemoragii, gingivită, tendință la fracturarea oaselor:



Scorbutul adultului predomină prin simptome ca: gingivita și mobilitatea dinților, tulburări nervoase, deschiderea cicatricelor, tendința de fractură a oaselor. Anemia datorită lipsei de acid ascorbic se manifestă prin scăderea numărului hematiilor a cantității hemoglobinei și a fierului.

Vitamina C intervine în reacțiile redox, catabolismul tirozinei, hidroxilarea prolinei și lizinei.

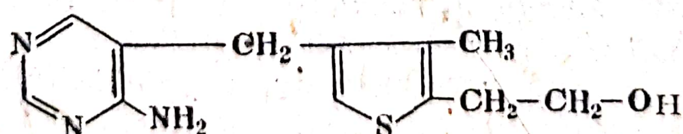
Hipervitaminoza C propriu-zisă nu există, totuși doze prea mari pot da crampe musculare, excitare și insomnie.

Acidul ascorbic nu este indicat în cazul cancerului. Se indică în oboseală de primăvară, graviditate, în stările de infecții și intoxicări, deficiențe de calcifiere, stări alergice.

Complexul de vitamine B este un amestec alcătuit din vitaminele B_1, B_2, B_6, B_{12} extrase din drojdia de bere.

Se află în legume verzi, lapte, ouă, carne.

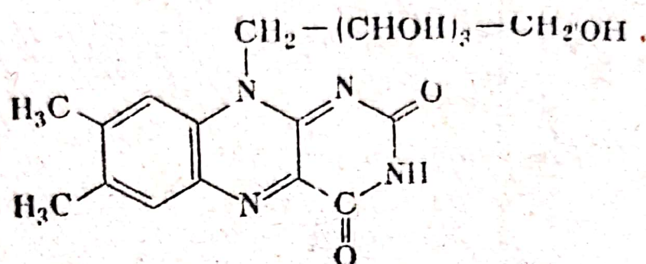
Vitamina B_1 tiamina sau aneurina se află în tărîțele de orez, lapte, fructe, drojdie de bere:



Carența în vitamina B_1 se manifestă prin: tulburări digestive, nervoase și cardiace. În formă cronică se înregistrează atrofie musculară, tulburări psihice.

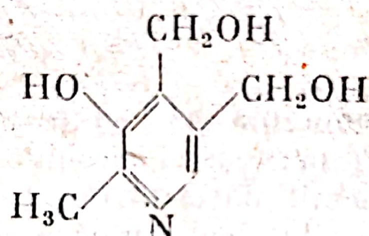
Vitamina B_1 se întrebuinţează pentru tratarea polinevritei, alcoolismului, boli ale sistemului nervos, radiologie, reumatologie.

Vitamina B_2 se găseşte în drojdia de bere, ficat, rinichi şi determină creşterea organismului tînăr :



Intră în compoziţia coenzimei FAD ce activează respiraţia celulară.

Vitamina B_6, adermina sau piridoxina. Se găseşte în drojdia de bere, grîu, porumb, creier, ficat, splină, fiind sintetizată şi de flora bacteriană intestinală.



Intră în alcătuirea unor enzime ca de exemplu : decarboxilaze, transaminaze.

Avitaminoza B_6 se caracterizează prin carii dentare, distrofii musculare, insomnii, astenie nervoasă şi dereglări în sinteza hemoglobinei.

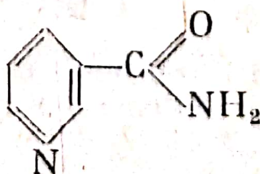
Vitamina B_6 este indicată în pelagră, boli nervoase şi în stări de pigmentare anormală a pielii.

Deci vitaminele B_1, B_2, B_6 sînt necesare organismului pentru sinteza unor enzime ce servesc în procesele de degradare biologică a hidraţilor de carbon şi în sinteza unor aminoacizi.

Vitamina B_{12} (antianemică), care conţine cobalt, joacă un rol important în producerea globulelor roşii ale sîngelui. Se găseşte în drojdia de bere şi în ficat. Lipsa vitaminei B_{12} produce încetarea sintezei ADN şi deci a diviziunii celulare.

Boala denumită anemie pernicioasă se caracterizează prin apariţia de celule roşii mari.

Vitamina PP (antipelagroasă) este amida acidului nicotinic.



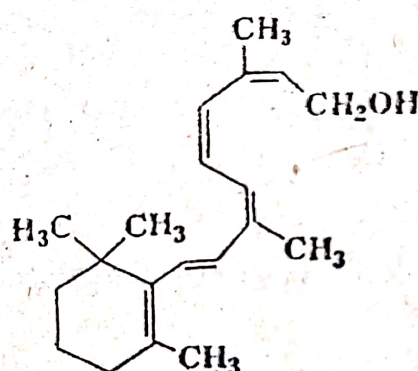
Se găseşte în spanac, roşii, lapte, carne, coaja de piine integrală. Importanţa pe care o are în organism vitamina PP constă în faptul că ia parte în structurarea unor coenzime cu rol important în oxireducerile celulare.

Aceste coenzime sînt codehidrazele, care legîndu-se de proteine specifice, dau enzime transportoare de hidrogen.

Carenţa în vitamina PP (avitaminoza PP), duce la pelagră.

Pelagra umană survine în funcţie de alimentaţie, în special la populaţia care consumă porumb, melasă din trestie de zahăr şi consumă excesiv alcool. Ea se manifestă prin următoarele 3 simptome : dermatită, diaree, demenţă. Manifestările nervoase se traduc prin nelinişte, melancolie şi nebunie.

Vitamine liposolubile A, D, E, K



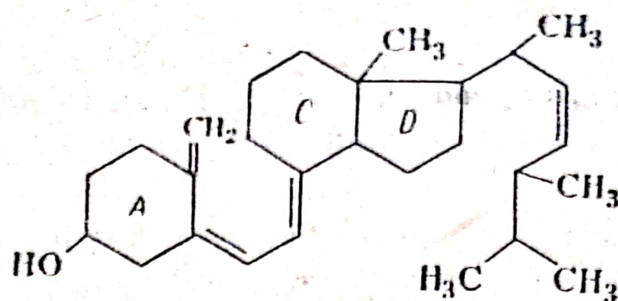
Vitamina A

Este un alcool nesaturat numit axeroftol (retinol). Se găseşte în frunzele verzi ale plantelor (salată, spanac, ceapă, verde), în morcovi, roşii, lapte, gălbenuş de ou, icre, untură de peşte. Acţiunea ei fiziologică se manifestă prin creşterea organismului şi menţinerea integrităţii ţesutului epitelial. Participă şi la formarea rodopsinei. În lipsa ei apar tulburări de vedere. În forme avansate apar leziuni ale conjunctivei şi corneei. Tot carenţa în vitamina A produce uscarea pielii şi scăderea rezistenţei organismului la infecţii.

Din punct de vedere clinic hemeralopia apare şi în caz de : glaucom, cataractă, diabet, boli hepatice, intoxicaţie cu alcool, Pb, As.

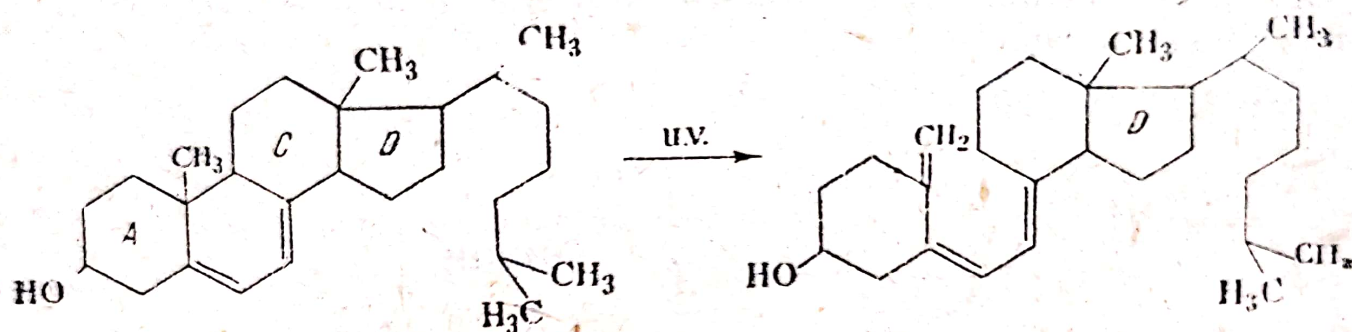
Administrarea în doze mărite produce ameţeli, cefalee, iritabilitate, somnolenţă, tulburări de comportament.

Vitaminele D. Sînt numite şi calciferoli sau antirahitice deoarece au un rol esenţial în fixarea ionilor de calciu în ţesutul osos. Se află în untura de peşte. Hrana nu conţine nici vitamina A nici D, dar conţine nişte substanţe care au o structură foarte apropiată de cea a acestor vitamine. Ajunse în organism aceste substanţe, numite provitamine, se transformă în vitaminele propriu-zise.



Vitamina D_2

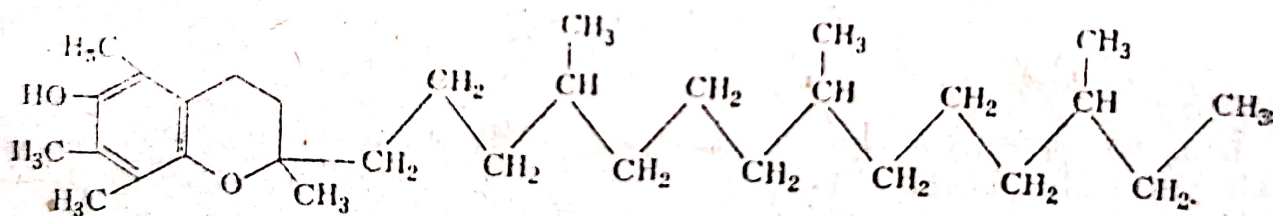
În piele se află provitamina D_3 (7 dehidro-colesterolul) care iradiată cu raze ultraviolete se transformă în vitamina D_3 (calciferol)



7-Dehidrocolesterol

Vitamina D_3

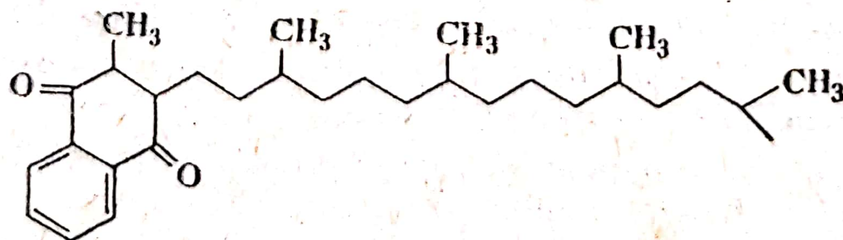
Vitamina E sau tocoferol (vitamina antisterilității)



Se găsește în grîu și țelină.

Asigură funcționalitatea normală a aparatului genital. În lipsa ei țesutul muscular degenerează, deoarece se produc tulburări în metabolismul glucidelor și creatininei:

Vitamina K



Vitamina K (antihemoragică) este produsă de flora intestinală. Se află în plante verzi și drojdie de bere.

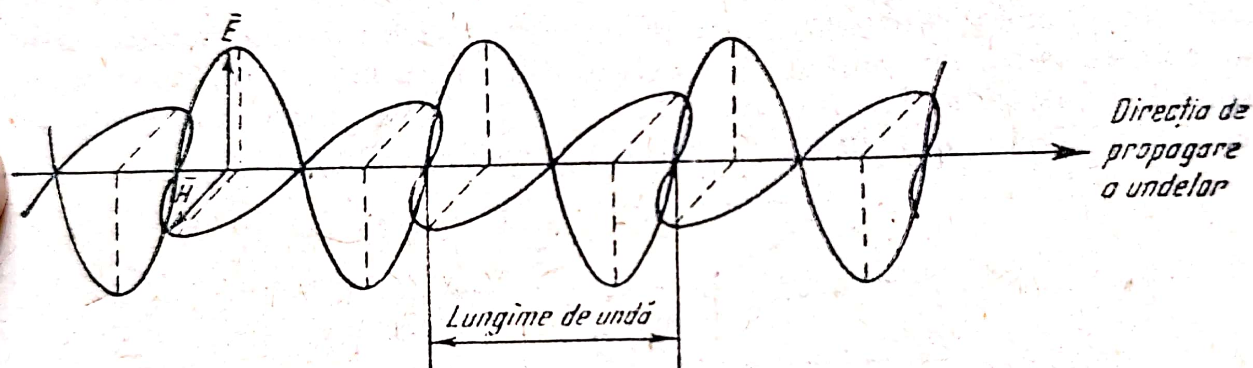
3.13. Izomerie optică

Se știe că lumina albă este domeniul radiațiilor electromagnetice cu lungimi de undă cuprinse între 4 000 și 7 500 Å.

Lumina monocromatică conține radiații cu o singură lungime de undă. Se obține din lumina albă lăsată să treacă prin filtre colorate care absorb toate radiațiile, lăsînd să treacă numai radiațiile cu o singură lungime de undă.

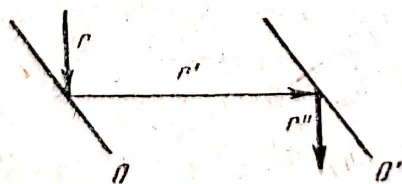
Adesea se folosește ca sursă de lumină monocromatică radiația emisă de vaporii incandescenți de Na cu $\lambda = 5\,893$Å.

Deși lumina monocromatică cuprinde radiații cu o singură lungime de undă, perechile de vectori, electric, E, și magnetic *H*, sînt orientați diferit în jurul direcției de propagare.



Lumina polarizată este o vibrație electromagnetică care oscilează în același plan. Se obține la reflectarea razelor pe suprafețe transparente sau la trecerea prin cristale birefringente.

În cazul reflexiei, raza reflectată este polarizată total cînd lumina cade pe suprafața transparentă, netedă, sub un unghi pentru care raza reflectată formează un unghi drept cu raza refractată.



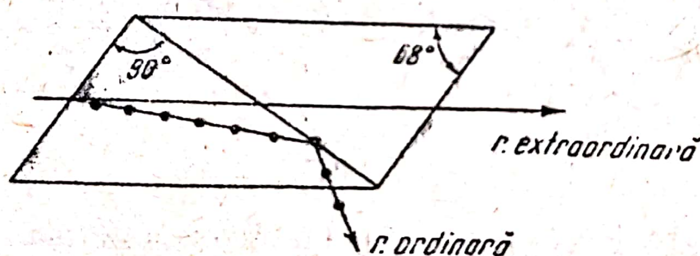
r = rază de lumină monocromatică ;
r' = rază reflectată ;
r'' = rază de lumină polarizată ;
O_1O' = oglinzi paralele.

La trecerea luminii printr-un cristal birefringent, de exemplu un cristal de spat de Islanda, într-o altă direcție decît direcția axei optice a cristalului, ea se împarte în două raze polarizate, care oscilează în planuri perpendiculare: raza ordinară și raza extraordinară.

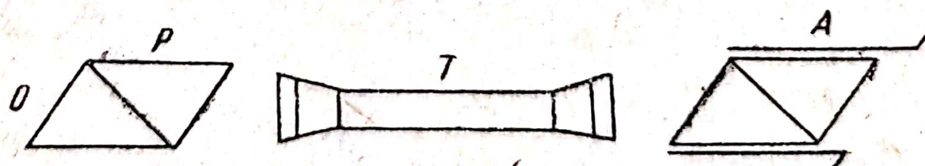
Raza ordinară oscilează într-un plan perpendicular pe planul de incidență și se supune legilor refracției, iar oscilațiile razei extraordinare sînt în planul de incidență și indicele său de refracție variază în funcție de unghiul de incidență și este mai mic decît al razei ordinare. La trecerea printr-un cristal birefringent lumina conține ambele feluri de raze polarizate: ordinară și extraordinară.

Eliminarea uneia din raze se realizează cu ajutorul unei prisme numită nicol. Prisma este construită din spat de Islanda în modul următor: un cristal alungit de spat, cu pereții laterali șlefuiți și cu unghiul ascuțit între ei de 60° se taie în două părți după planul perpendicular pe pereții șlefuiți.

După polizarea planelor formate, se lipesc cele două părți cu balsam de Canada care constituie pentru raza ordinară un mediu optic mai puțin dens, iar pentru raza extraordinară un mediu mai dens decît spatul de Islanda. Raza ordinară se reflectă total și este absorbită de montura nicolului, raza extraordinară trece mai departe.



Trecînd lumina monocromatică prin doi nicoli așezați pe aceeași axă, intensitatea luminii transmise depinde de poziția celor doi nicoli. Intensitatea luminii va fi maximă cînd secțiunile principale ale celor doi nicoli și planurile lor de polarizare sînt paralele între ele.



Analizorul se rotește în jurul axei sale pe cînd polarizorul este fix. *P* = polarizor; *A* = analizor; *T* = tub cu soluția de cercetat.

Rotindu-se analizorul, cîmpul vizual devine din ce în ce mai întunecat, iar la 90°, cînd nicolii sînt încrucișați, întunecarea este maximă. Pentru un unghi de 180°, se obține din nou luminozitatea maximă.

Dacă se introduc unele substanțe între doi nicoli așezați paralel, cîmpul vizual se întunecă și, pentru a obține luminozitatea inițială, trebuie rotit analizorul cu un unghi α.

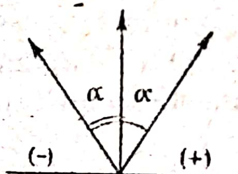
Activitatea optică este proprietatea substanțelor de a roti planul luminii polarizate. Substanțele care prezintă această proprietate se numesc substanțe optic active.

O substanță optic activă prezintă doi izomeri numiți și enantiomeri sau antipozi optici, deoarece se comportă ca imaginea față de obiect în oglindă, fiind forme nesuperpozabile. Cei doi izomeri au aceleași proprietăți fizico-chimice, diferă prin sensul în care rotesc planul luminii polarizate.

Izomerul care rotește planul luminii polarizate la dreapta, sau în sensul acelor de ceasornic, se numește dextrogir și se notează cu (+). Izomerul care rotește planul luminii polarizate la stînga, se numește levogir și se notează cu (—).

Un amestec echimolecular din cei doi izomeri formează un racemic optic inactiv.

Substanțele optic active se împart în două clase, după cum activitatea optică se datorește structurii cristalului sau structurii moleculei.



Un exemplu din prima clasă este acela al cuarțului, care apare în natură într-o formă dextrogiră și una levogiră. Din aceeași clasă mai fac parte ZnS, HgS (cinabru), $NaClO_3$, $ZnSO_4$. Prin topire sau dizolvare, activitatea optică a acestor substanțe dispare.

Din cea de a doua clasă fac parte substanțe organice : acizi-alcooli, aminoacizi, proteine, zaharuri etc. a căror activitate optică se păstrează în toate stările de agregare. Activitatea lor optică se datorește structurii moleculei.

Mărimea unghiului cu care o substanță rotește planul luminii polarizate este proporțională cu grosimea stratului de substanță străbătut de lumină. Dacă aceasta este sub formă de soluție, unghiul este proporțional cu grosimea stratului de soluție și cu concentrația ei.

Aparatul în care se obține lumină polarizată se numește polarimetru. Cu ajutorul polarimetrului se poate determina și concentrația soluției de substanță optic activă, dacă se cunoaște dinainte valoarea un-

ghiului de rotație corespunzător la anumite concentrații $C = \frac{100\,\alpha}{[\alpha]}$,

$[\alpha]$ = rotație specifică.

$$[\alpha] = \frac{\text{rotație observată}}{\text{lungimea probei [dm]} \cdot \text{conc. [g/ml]}}\ ; \ \alpha = \text{unghiul de rotație.}$$

Această metodă rapidă și sigură este folosită în industrie, în procesele de fabricare a unor substanțe care sînt optic active, cum ar fi: zahărul, nicotina, cocaina.

Metode de scindare a unui racemic în antipozi optici. Racemicii au aceleași proprietăți fizico-chimice, deci nu pot fi separați prin metode fizico-chimice, cristalizare, distilare etc., deoarece aceste metode se bazează tocmai pe diferențele între proprietățile fizice ale substanțelor.

L. Pasteur a indicat cîteva metode cu ajutorul cărora se pot separa cei doi izomeri din amestec.

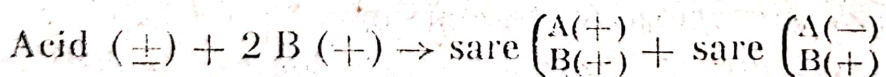
Cristalizarea spontană. Unii racemici cristalizează sub formă de amestecuri de cristale ale ambilor izomeri. Pasteur a reușit să separe izomerul (+) de izomerul (—) cu o pensetă, cristalele care reprezentau forme diferite.

Metode biochimice. Unele microorganisme care se pot dezvolta în anumite medii de cultură care conțin amestecuri racemice pot folosi în hrana lor unul din cei doi izomeri optici. De exemplu Peniccillium Glaucum consumă dintr-un amestec racemic de tartrat de amoniu (±) izomerul dextrogir (+), sarea de amoniu a acidului dextrogir ce se află în natură, putîndu-se separa tartratul de amoniu (—).

Metode chimice. Metodele moderne sînt metode chimice.

O metodă constă în tratarea racemicului cu o substanță optic activă care reacționează cu cei doi izomeri optici.

De exemplu, pentru acizi racemici se folosesc baze optic active, cinconină, chinină, iar pentru baze racemice se folosesc acizi optic activi.

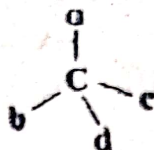


$$\text{Acid } (\pm) + 2\,\text{B}\,(+) \rightarrow \text{sare}\begin{pmatrix}\text{A}(+)\\ \text{B}(+)\end{pmatrix} + \text{sare}\begin{pmatrix}\text{A}(-)\\ \text{B}(+)\end{pmatrix}$$

Cele două săruri formate au solubilitate diferită în apă, deci se pot separa prin recristalizări repetate. Printr-o reacție de schimb cu un acid mineral se obține apoi acidul (+) sau (—).

Izomeria optică a substanțelor organice se datorește unei asimetrii a moleculei. Izomeria optică poate fi: cu carbon asimetric și fără carbon asimetric.

Izomerie optică cu carbon asimetric. Se numește carbon asimetric un atom de carbon hibridizat sp^3 ale cărui valențe sînt saturate cu atomi sau grupe funcționale, diferite. Configurația atomului de carbon asimetric este deci tetraedrică cu un unghi de 109°28′ între legături.



Numărul de izomeri optici este dat de formula : $N = 2^n$, în care N este numărul de izomeri, iar n este numărul de atomi de carbon asimetrici din moleculă.

Configurația unui atom de carbon asimetric înseamnă indicarea aranjării spațiale relative ale celor patru grupări atașate.

Configurația absolută indică ordinea substituenților astfel încît să se poată diferenția cei doi enantiomeri și să se definească chiralitatea lor (chiralitate este termenul folosit pentru a face deosebirea între doi enantiomeri, adică partea dreaptă sau partea stîngă a unui obiect sau moleculă asimetrică). Configurația relativă descrie raportul dintre doi atomi, unul față de altul (și anume *cis* sau *trans* substituiți la un ciclu.

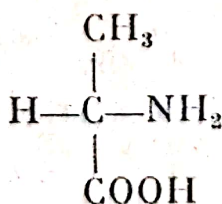
Sistemul utilizat pentru indicarea configurației absolute este următorul : Dacă o moleculă conține un atom de carbon asimetric, cei patru atomi atașați la carbonul asimetric sînt aranjați mai întîi în ordinea scăderii numărului lor atomic.

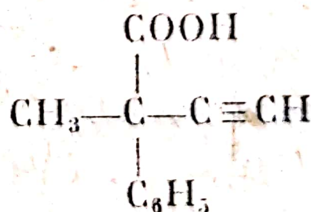
Dacă doi sau mai mulți dintre acești primi atomi au același număr atomic, se recurge la compararea numărului atomic, al celui de al doilea grup de atomi atașați de prima serie de atomi. În al doilea grup de atomi, ordinea care se păstrează este următoarea : mai întîi atomii cu cele mai mari numere atomice, apoi următorii.

Ordinea în care scade prioritatea este următoarea : atomii : I, Br, Cl, S, F, O, N, C, H.

Grupări $—C(CH_3)_3—CH(CH_3)_2, —CH_2—CH_3, —CH_3$
$—COOCCH_3$, $—COOH$, $—CONH_2$, $COCH_3$, $—CHO$
$—C{\equiv}N$, $—C_6H_5(\varnothing)$, $—C{\equiv}CH$, $—CH{=}CH_2$

Exemple :

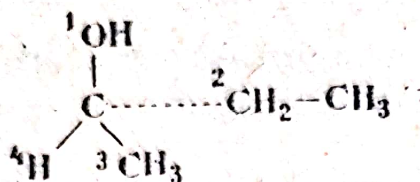


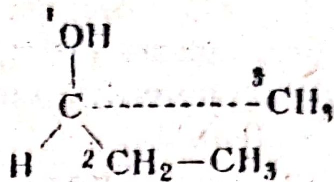


Secvența : NH_2, $COOH$, CH_3 ; H — $COOH$, C_6H_5, $C{\equiv}CH$, CH_3
1 2 3 4 1 2 3 4

Pentru a denumi un model tridimensional al izomerului se privește (în ordinea de scădere a priorității) celorlalte trei grupări ca fiind în sensul sau în sens contrar acelor de ceasornic. Cînd este în sensul acelor

de ceasornic se folosește simbolul R (din latinescul rectus, dreapta) pentru denumirea configurației. Cînd secvența este în sens contrar acelor de ceasornic se folosește simbolul S (din latinescul sinister, stînga).





În sensul acelor de ceasornic
R-2-Butanol

În sens contrar acelor de ceasornic
S-2-Butanol

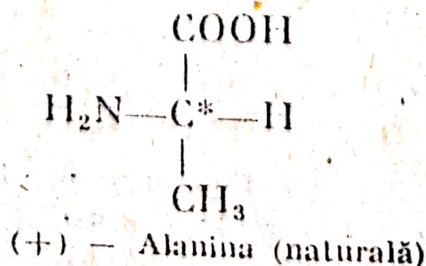
Diastereoizomerii sînt stereoizomeri, dar nu sînt imagini în oglindă unii față de alții, ei au aceeași configurație la cel puțin un centru asimetric, dar totodată au configurații diferite la cel puțin un centru asimetric. Diastereoizomerii sînt molecule diferite fizic și au proprietăți fizice și chimice diferite. În general doi stereoizomeri sînt enantiomeri doar dacă toate centrele asimetrice ale unuia sînt inversate la celălalt. Toate celelalte perechi de stereoizomeri sînt diastereoizomeri.

Astfel dacă o moleculă cu patru centre asimetrice are configurațiile RSRR atunci enantiomerul său este SRSS, iar SSSR, SSRR etc. sînt diastereoizomeri. Se diferențiază un singur caz special de diastereoizomeri : doi diastereoizomeri care diferă ca configurație la un singur centru asimetric se numesc epimeri. Un epimer al lui RRRR ar fi RSRR, iar un altul ar fi RRRS, dar RSSR este un diastereoizomer și nu enantiomerul sau epimerul lui RRRR.

Izomerie optică cu un atom de carbon asimetric apare la : (C* = carbon asimetric) :

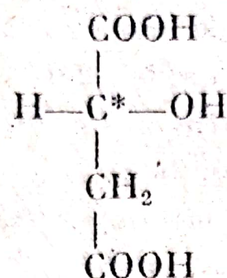
a) Aminoacizi

În natură, aminoacizii apar de obicei într-o singură formă enantiomeră, de exemplu :

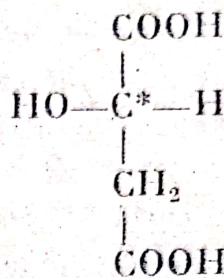


(+) — Alanina (naturală)

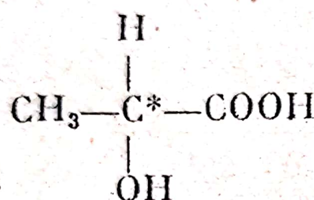
b) Acizi alcooli



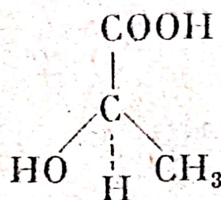
(+) Acid malic



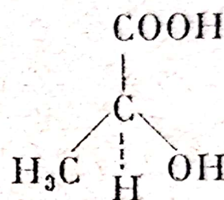
(−) Acid malic



Acid lactic



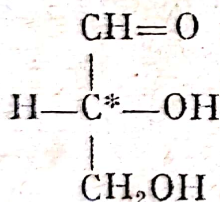
(—) Acid lactic

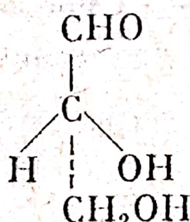


(+) Acid lactic

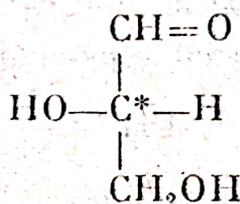
Acidul lactic poate exista în natură în două forme optic active (+) şi (—).

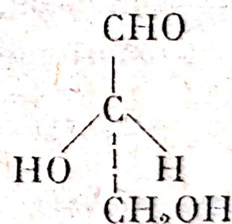
c) hidroxialdehide și hidroxicetone





D(+) Glicerin-aldehidă





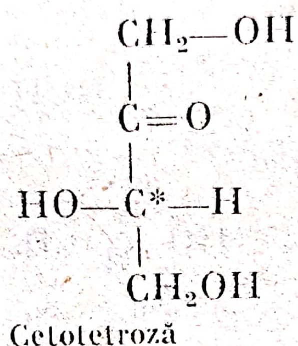
L(—) Glicerin-aldehidă

Simbolul D şi simbolul L al glicerin-aldehidei au semnificaţia de dextrogir şi respectiv levogir adică arată semnul rotirii planului luminii polarizate.

În cazul tetrozelor, pentozelor şi hexozelor, literele D şi L se referă la configuraţia atomului de carbon asimetric cel mai depărtat de gruparea carbonilică.

Tetrozele, pentozele şi hexozele care au configuraţia atomului de carbon asimetric cel mai depărtat de gruparea carbonilică identică cu atomul de carbon al D-glicerinaldehidei fac parte din seria D, iar cele care au configuraţia respectivului atom de carbon identică cu a atomului de carbon asimetric al L glicerin aldehidei fac parte din seria L.

Trebuie să subliniem faptul că seria D și seria L în cadrul tetrozelor, pentozelor și hexozelor nu sînt legate de sensul rotirii planului luminii polarizate ca în cazul D(+) — glicerinaldehidei și L(—) glicerinaldehidei, ci se referă exclusiv la configurația atomului de carbon asimetric cel mai depărtat de gruparea carbonilică. Unele monozaharide care fac parte din seria D, rotesc planul luminii polarizate spre stînga fiind levogire (exemplu fructoza)

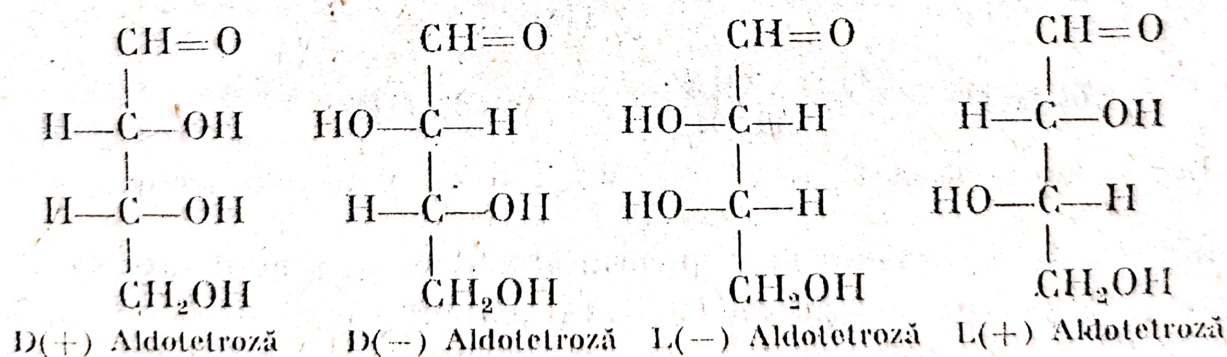


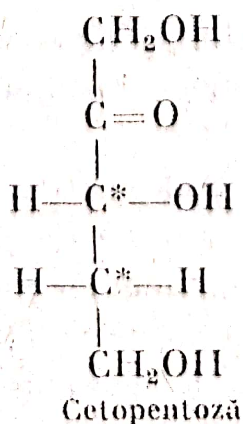
Cetotetroză

Deci la un atom de carbon asimetric apar doi izomeri optic activi (o pereche de enantiomeri).

Izomerie optică cu 2 C*.

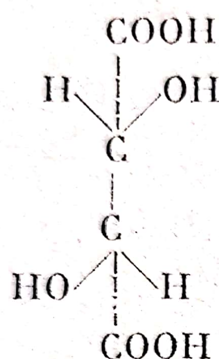
Cînd o moleculă conține doi atomi de carbon asimetrici sînt posibili patru izomeri optici (două perechi de enantiomeri):



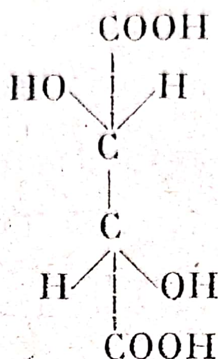


Cetopentoză

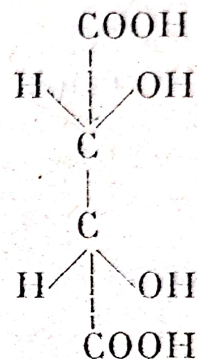
Un exemplu de compus cu doi atomi de carbon asimetrici este acidul tartric. El reprezintă însă un caz particular, în care cei doi atomi asimetrici au structură identică, adică sînt legați de substituenți de același tip. Acidul tartric există în forma a doi enantiomeri (care amestecați în proporție egală dau naștere unui racemic) și a unui al treilea izomer steric, numit acid *mezo*-tartric, optic inactiv :



Acid (+)-tartric



Acid (—) tartric

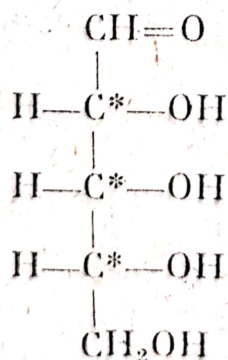


Acid *mezo*-tartric

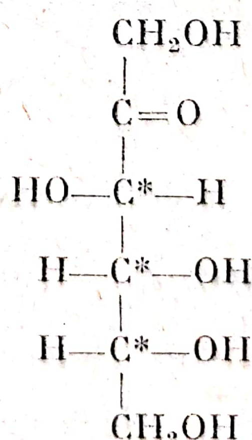
Acidul tartric dextrogir conține doi atomi de carbon dextrogiri, iar acidul tartric levogir conține doi atomi de carbon levogiri.

În ambele cazuri acțiunea acestor atomi se însumează. Acidul mezotartric conține un atom de carbon dextrogir și un atom de carbon levogir. Cum însă acești atomi sînt legați de același fel de substituenți, activitatea lor optică este egală ca mărime, deși opusă ca semn și se compensează. Deci absența activității optice la acidul mezotartric se datorește simetriei moleculei.

Izomerie optică cu trei atomi de carbon asimetrici. O moleculă cu trei atomi de carbon asimetrici poate exista în forma a 8 izomeri optici (patru perechi de enantiomeri) :

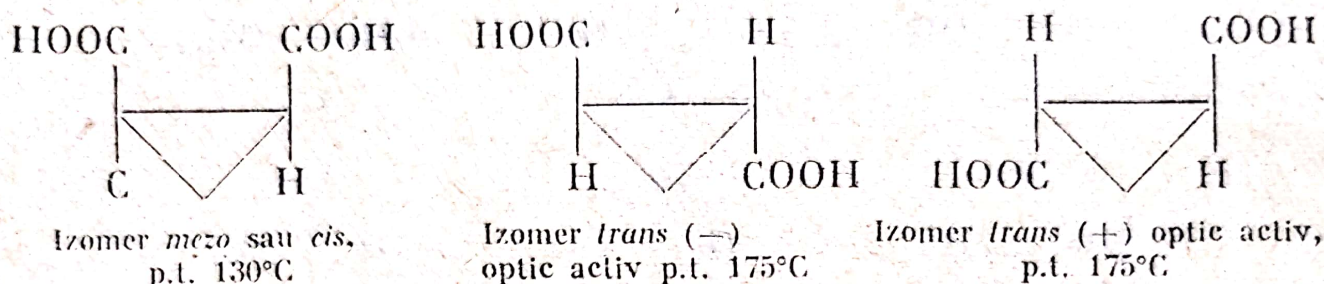


D(+) Riboză



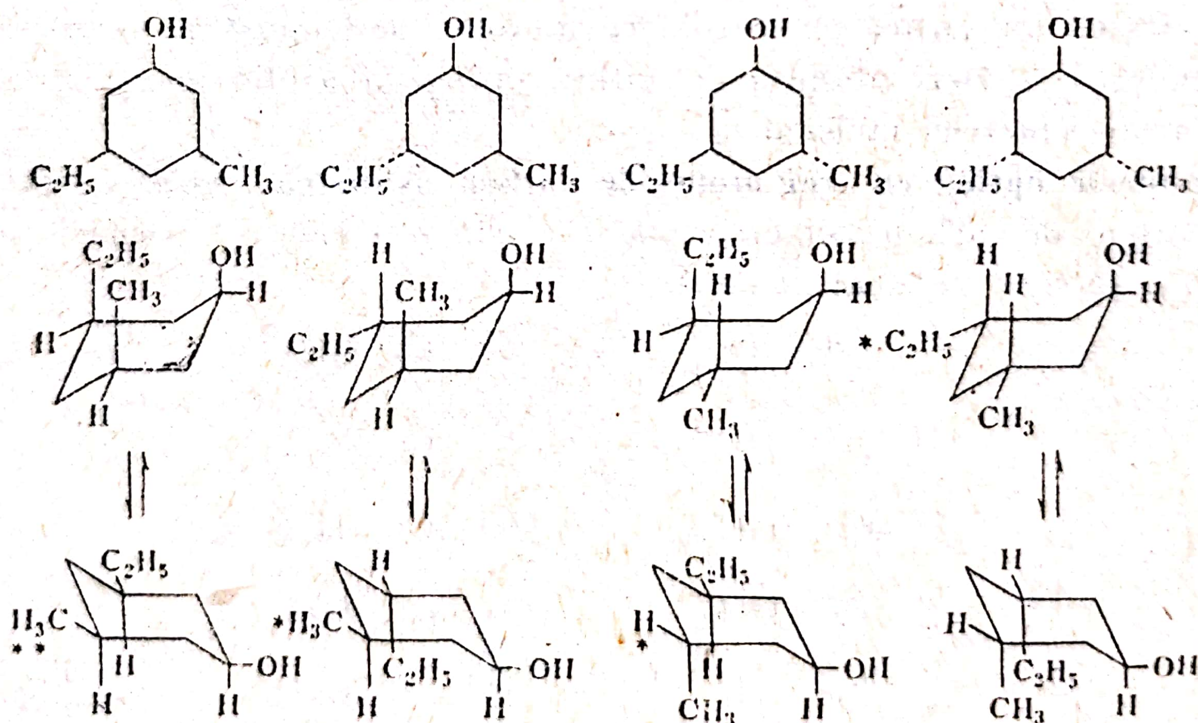
D(—) Fructoză

Stereoizomeria compuşilor ciclici. Atît la compuşii liniari, cît şi la compuşii ciclici, se aplică aceleaşi principii stereochimice. Prezenţa unui singur substituent la un inel carbociclic saturat (de exemplu metilciclohexan) nu poate crea o moleculă asimetrică, pe cînd doi substituenţi convenabil plasaţi pot da naştere la stereoizomeri. De exemplu, numărul de izomeri ai acidului 1,2-ciclopropandicarboxilic este 3 şi toţi cei trei compuşi sînt cunoscuţi:



Izomer *mezo* sau *cis*, p.t. 130°C | Izomer *trans* (—) optic activ p.t. 175°C | Izomer *trans* (+) optic activ, p.t. 175°C

Cei mai interesanţi sînt derivaţii ciclohexanului, la care se poate discuta atît conformaţia cît şi configuraţia. Examinarea simetriei şi numărului de izomeri ai ciclohexanului nu trebuie confundată cu consideraţiile asupra conformaţiei şi de aceea vor fi studiate mai întîi pe formule cu ciclu plan. Acest lucru este posibil deoarece probleme de configuraţie nu sînt afectate de conformaţie şi orice moleculă poate trece prin conformaţia plană şi deci nu poate avea o simetrie mai redusă decît această conformaţie:



Analiza completă a ciclohexanilor substituiţi se face astfel:

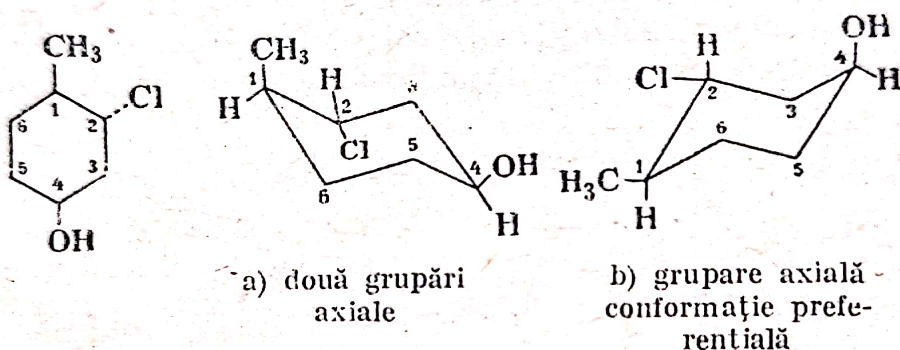
1) se determină numărul posibil de amestecuri racemice = 2^{n-1}, în care *n* este numărul de atomi de carbon asimetrici din ciclu;

2) se scriu aceste structuri prin formule hexagonale plane, iar legăturile substituenților se scriu punctat dacă aceştia se găsesc sub planul ciclului sau cu linii pline, dacă sînt deasupra planului. Se alege un substituent care să aibă aceeași configurație în fiecare structură;

3) se notează fiecare formulă ca fiind simetrică sau asimetrică, căutîndu-se planurile de simetrie — cele care au planurile de simetrie vor fi forme *mezo*; celelalte, perechi (+), (—) (amestecuri racemice);

4) se verifică dacă formulele asimetrice sînt enantiomeri unii față de alţii şi se ia doar una din aceste perechi;

5) se scriu cele două forme scaun posibile ale fiecărui enantiomer şi se stabileşte care este conformația preferențială (după numărul de grupări axiale;



a) două grupări axiale

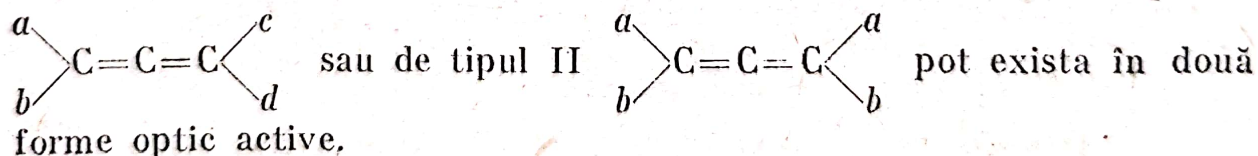
b) grupare axială - conformaţie preferenţială

6) se compară toate amestecurile racemice pentru a găsi pe cel stabil — cel care va avea cei mai mulți substituenți ecuatoriali.

Izomeria optică a unor compuşi organici ale căror molecule nu conţin un atom de carbon asimetric.

În afară de prezența unui atom de carbon de care sînt legați patru radicali diferiți, asimetria spațială a moleculei care se manifestă prin apariția formelor nesuperpozabile poate fi provocată și de alte cauze structurale.

Astfel, derivații substituiți ai alenei, $CH_2{=}C{=}CH_2$ de tipul I

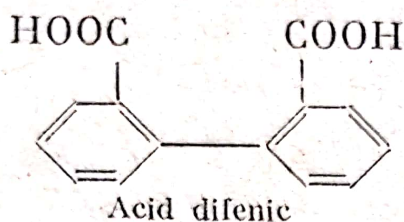


forme optic active.

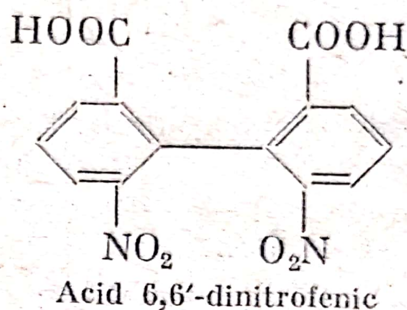
Substituenții sînt așezați în plane perpendiculare, deşi molecula nu conține un atom de carbon asimetric.

Tot așa, la unii derivați ai difenilului, la care substituenții au volum mare, cele două cicluri nu pot fi coplanare, iar rotația liberă a unui ciclu în raport cu celălalt ciclu este împiedicată ca urmare a neplanității moleculei pot exista în două forme nesuperpoziționale. Un exemplu de izomerie sterică cauzată de împiedicarea rotației libere într-o moleculă neplană — izomerie atropică — îl prezintă unii derivați ai

acidului difenic care conţin grupe NO_2 sau Cl poziţiile 6 şi (' sau numai una din acestea, cum este acidul 6,6''-dinitrofenic:

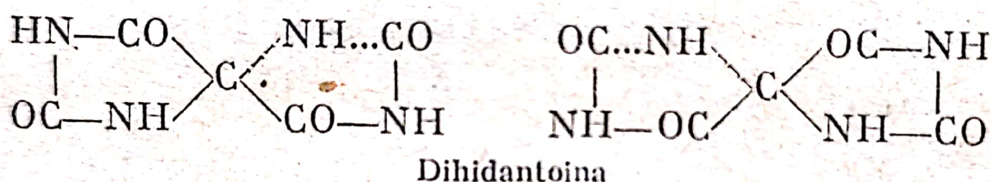


Acid difenic



Acid 6,6'-dinitrofenic

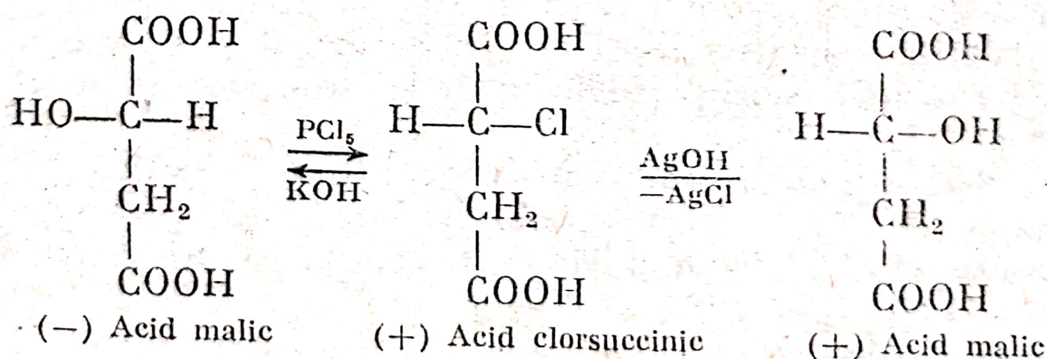
Compuşi asimetrici fără carbon asimetric, care prezintă activitate optică, sînt şi spiranii. Aceştia conţin două cicluri în locul dublelor legături din molecula alenei; planele celor două cicluri, unite prin atomul de carbon comun, sînt perpendiculare între ele. Un exemplu îl prezintă dihidantoina:



Dihidantoina

În cursul transformărilor chimice ale substanţelor optic active uneori activitatea optică se păstrează, modificîndu-şi însă valoarea sau chiar semnul, alteori dispare.

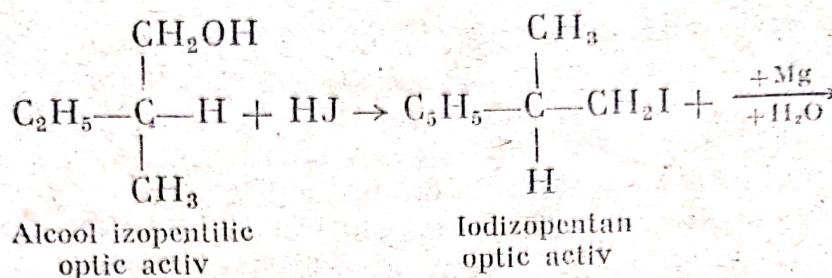
De exemplu, acidul malic levogir în reacţie cu PCl_5 şi oxid umed de argint se transformă în acid malic dextrogir:

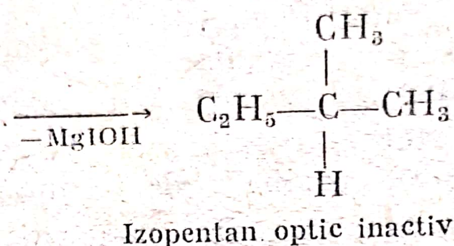


(—) Acid malic (+) Acid clorsuccinic (+) Acid malic

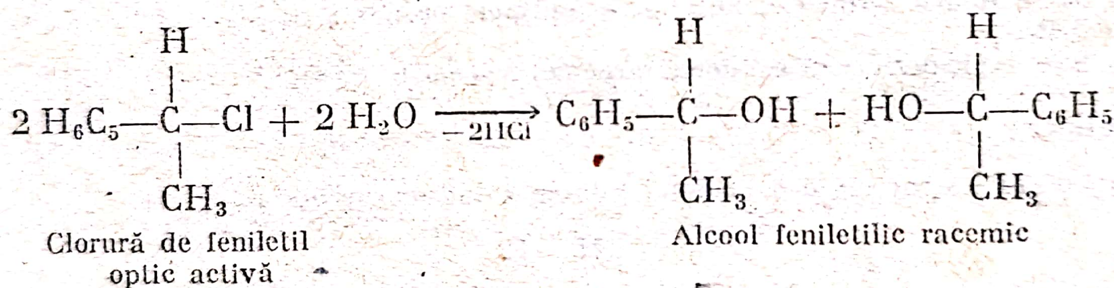
Este evident că în una din aceste reacţii de substituţie are loc o inversie a configuraţiei atomului de carbon asimetric, numită inversie Walden. (În cealaltă reacţie, fără a se preciza în care, configuraţia se conservă).

Prin două substituţii succesive la carbonul asimetric, din care una comportă o inversie Walden, un compus optic activ poate fi transformat în enantiomerul său

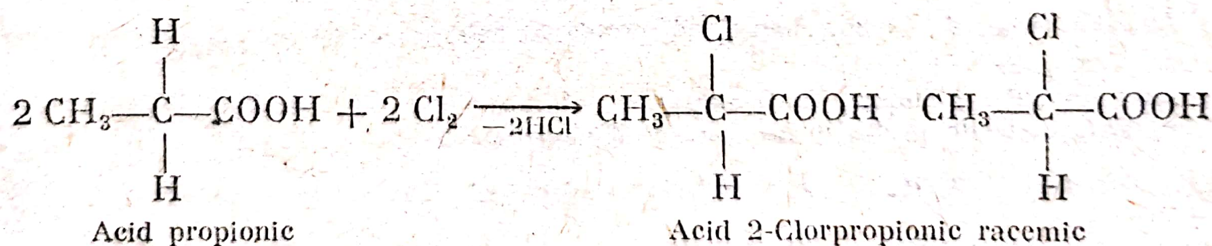




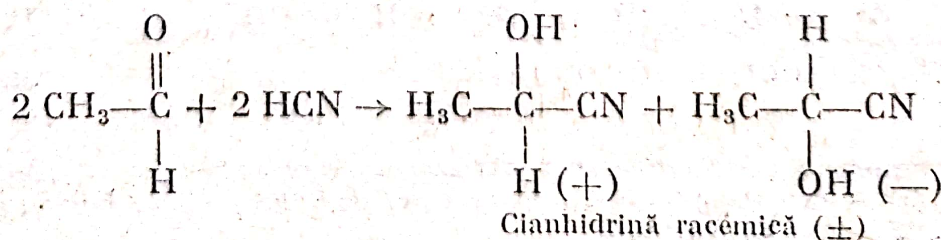
Racemizare. Prin racemizare se înțelege transformarea unei substanțe optic active, de exemplu o substanță (—) într-un amestec echimolecular al celor doi izomeri optici (+) și (—). Această transformare poate avea loc spontan (autoracemizare) sau sub influența unor factori fizici sau chimici :



În sintezele organice, se obțin racemici pornind de la substanțe simetrice. De exemplu :



sau :



Substanţe optic active în natură. Majoritatea substanţelor naturale ale căror molecule conţin atomi de carbon asimetrici se găsesc în plante sau în animale într-o singură formă stereoizomeră posibilă. De exemplu: glucoza naturală este dextrogiră; fructoza naturală este levogiră şi roteşte planul luminii polarizate cu un unghi mai mare decît glucoza.

Aminoacizii, proteinele apar la fel sub forma unui singur izomer steric optic activ. Această curiozitate a naturii se explică prin faptul că toate substanţele menţionate iau naştere în celulele vii, în reacţii catalizate de enzime. Acţiunea enzimelor este însă stereospecifică, de aceea în reacţiile enzimatice ia naştere un singur izomer optic.

Tot spereospecifice sînt şi reacţiile de descompunere (de exemplu de hidroliză sau oxidare), catalizate de enzime.

Din această cauză numai anumite substanţe sînt transformate chimic în organismele vii, în timp ce altele rămîn neschimbate.

Probleme

1. Utilizînd formula $N = 2^n$, să se stabilească numărul izomerilor, optic activi posibili, pentru acidul α-brom-α'-hidroxisuccinic.

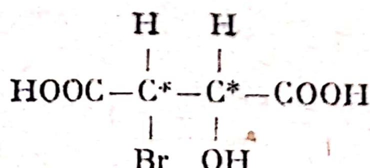
b) Să se scrie formulele de proiecţie a stereoizomerilor.

c) Să se indice formele enantiomere (antipozi optici) şi diastereoizomere una faţă de cealaltă.

d) Să se calculeze şi să se indice racemicii ce-i poate forma.

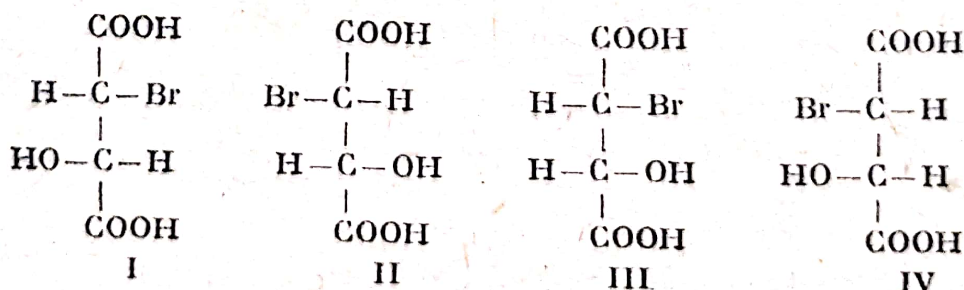
Soluţie:

a) Formula structurală a acidului α-brom-α'-hidroxisuccinic este:



Are doi atomi de carbon asimetrici, notaţi cu asterisc, adică $n = 2$;
$N = 2^n = 2^2 = 4$.
Deci prezintă 4 izomeri optic activi.

b) Formulele de proiecţie ale acestor izomeri sînt:



c) Enantiomerii (antipozii optici) sînt izomeri care au proprietăţi fizice şi chimice identice, dar se deosebesc între ei prin însuşirea de a devia planul luminii polarizate cu acelaşi unghi, însă în sens opus.

Aceste condiții sînt îndeplinite de formele I și II care sînt enantiomere, cum și de formele III și IV care, de asemenea, sînt enantiomere una față de cealaltă.

Formele I și II nu sînt enantiomere cu III și IV, pentru că deviază planul luminii polarizate cu unghiuri diferite.

Diastereoizomerii sînt stereoizomerii care nu sînt enantiomeri și care au proprietăți fizice și chimice diferite.

Pentru cazul de față diastereoizomerii sînt: I și III; I și IV; II și III, II și IV.

d) Racemicii se calculează după formula:

$$R = 2^{n-1}$$

Pentru cazul de față, cînd $n = 2$,

$$R = 2^{2-1} = 2$$

Aceștia sînt: amestecurile echimoleculare din I și II, III și IV.

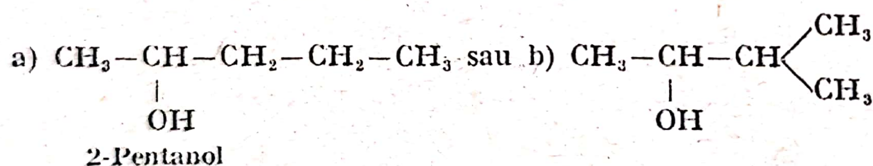
2. Un compus optic activ cu formula $C_5H_{12}O$ dă prin oxidare o substanță cu formula brută moleculară $C_5H_{10}O$, care reacționează cu fenilhidrazina.

Compusul $C_5H_{10}O$ nu reduce soluția Fehling și nici nu reacționează cu soluția de azotat de argint amoniacală (soluția Tollens). Să se indice structurile posibile ale substanței inițiale și ecuația reacției cu fenilhidrazina.

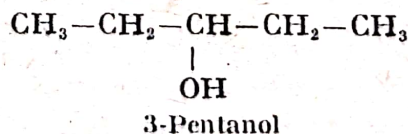
Soluție:

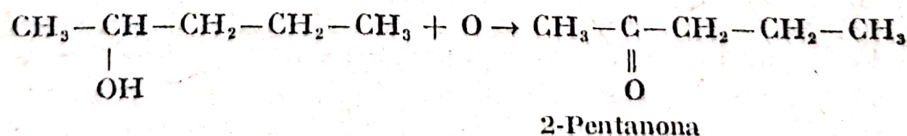
Compusul $C_5H_{12}O$ este un alcool secundar cu formula generală $C_nH_{2n+1}OH$. Dacă ar fi alcool primar prin oxidare ar forma o aldehidă ce reduce soluția Fehling și Tollens.

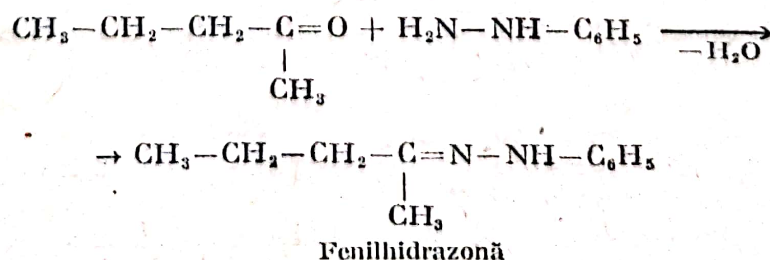
Alcool terțiar nu este pentru că acesta din urmă la oxidare slabă rezistă.



Un al 3-lea izomer nu este optic activ, datorită simetriei moleculei:







3. Prin tratarea a 1,8 g din compusul *A* cu formula $C_4H_{10}O_2$ cu iodură de metilmagneziu se formează 0,89 l CH_4. Din compusul *A* se separă prin cristalizare două fracțiun i. Una din ele este compusă din doi stereoizimeri optic activi.

Să se indice structura substanței *A* și configurațiile posibile.

Soluție:

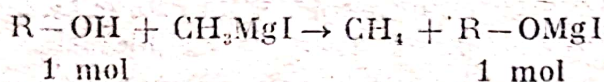
Se determină numărul de moli de CH_4 care rezultă din reacție:

1,8 g $C_4H_{10}O_2$ .... 0,89 l CH_4

90 g x

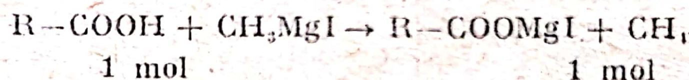
$$x = 44,8 \text{ l } CH_4;\ n = \frac{44,8}{22,4} = 2 \text{ moli } CH_4$$

Prezența H activ într-o substanță se pune în evidență prin reacția Zerevitinov, dacă substanța este un alcool



$$R-OH + CH_3MgI \rightarrow CH_4 + R-OMgI$$
1 mol ... 1 mol

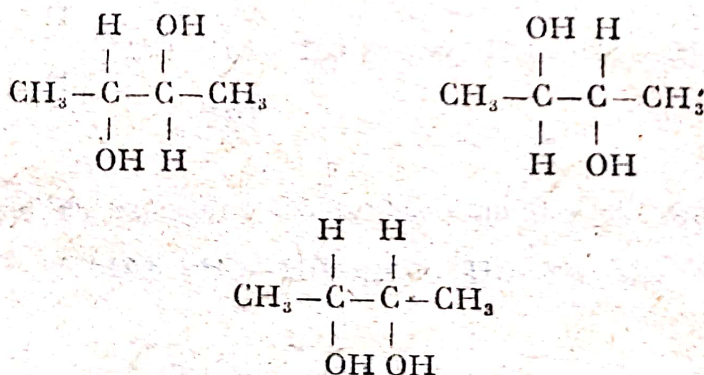
La un acid la fel



$$R-COOH + CH_3MgI \rightarrow R-COOMgI + CH_4$$
1 mol ... 1 mol

Compusul *A* conține doi atomi de oxigen. Dacă din compusul *A* rezultă 2 moli de metan

$A + CH_3MgI \rightarrow 2\,CH_4 \Rightarrow$ compusul *A* este un diol cu structurile:



4. Fie *A*, *B*, *C*, *D* și *E* acizi — ciclobutan dicarboxilici izomeri dintre care unul prezintă formă racemică. Se dau următoarele informații:

a) Izomerul *C* formează ușor o anhidridă ciclică.

b) Din toți acizii izomeri numai *A* degajă la încălzire dioxid de carbon (CO_2).

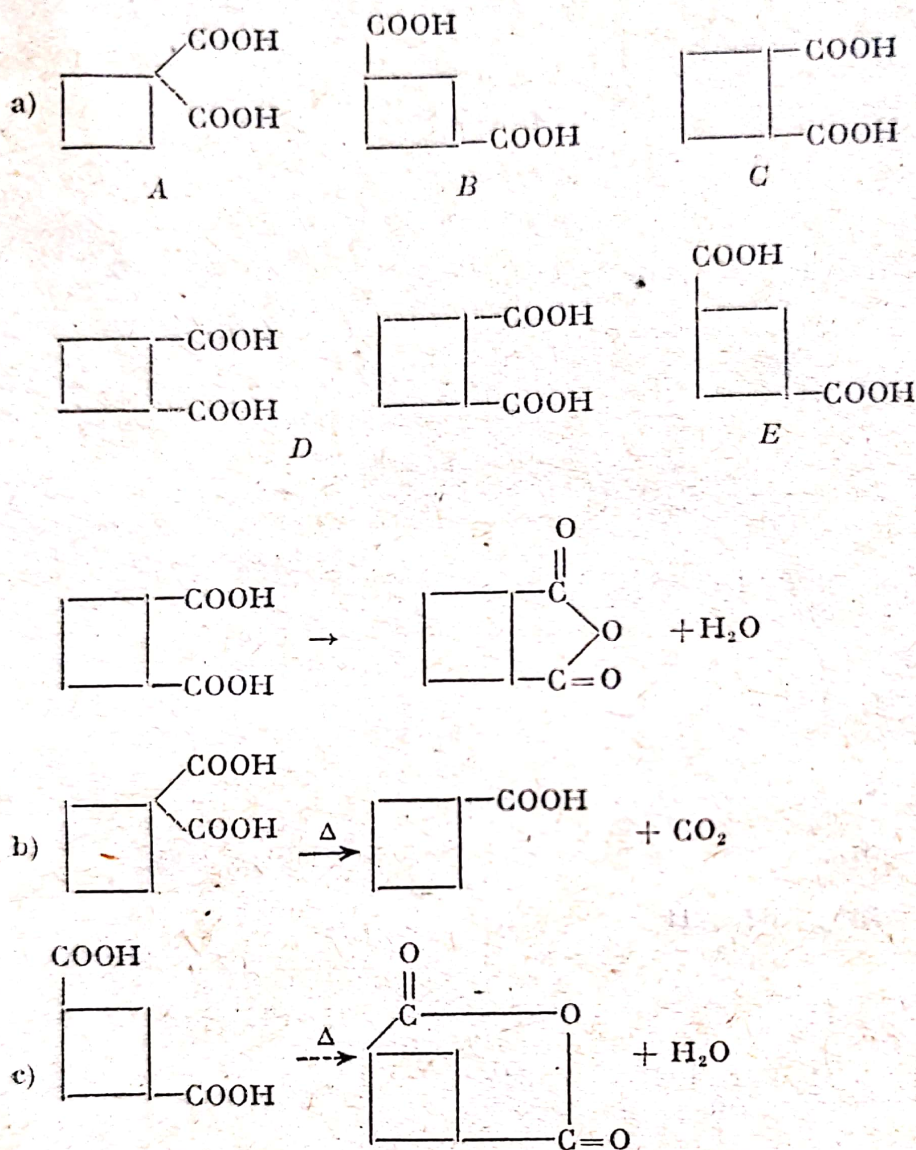
c) Anhidrida ciclică a lui *B* nu poate fi obținută decît la temperatură ridicată.

d) *D* și *E* rămîn stabili și la o temperatură ridicată.

Se cere:

1) Să se scrie formulele corespunzătoare izomerilor *A*, *B*, *C*, *D* și *E*. Grupa orientată deasupra planului ciclului se va marca printr-o linie groasă, iar grupa orientată sub planul ciclului prin linie punctată.

2) Să se explice prin ecuații chimice, reacțiile de la punctele a, b, c;



5*. O hidrocarbură din clasa alcadienelor are masa moleculară 96. Se cere:

a) Să se stabilească formula moleculară a acestei hidrocarburi.

b) Să se scrie formula structurală a izomerilor de catenă care conțin un atom de carbon cuaternar și să se denumească fiecare.

c) Considerînd izomerii de poziție posibili, să se precizeze care este valoarea maximă a sumei indicilor de poziție.

d) Să se indice formula structurală și denumirea celui mai simplu (ca structură izomer de funcțiune).

e) Să se scrie formulele structurale ale unei perechi de stereoizomeri geometrici *cis-trans*, indicîndu-se și denumirile lor.

f) Să se scrie formulele structurale ale unei perechi de stereoizomeri optici (enantiomeri) cu atom de carbon asimetric, indicîndu-se și denumirea lor.

---

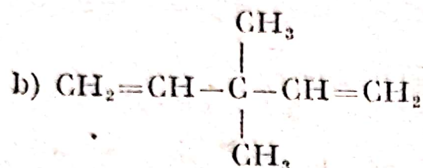
* Olimpiadă.

Soluţie :

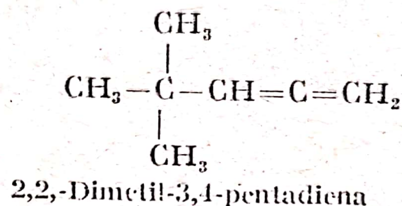
Alcadienele au formula generală :

C_nH_{2n-2} $14n - 2 = 96$ $14n = 98$ $n = 7.$

a) C_7H_{12}

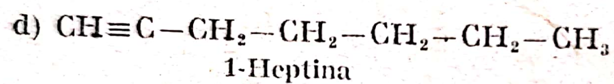
b) 

3,3, Dimetil 1,4-pentadiena



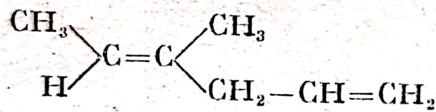
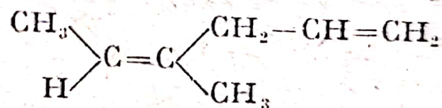
2,2,-Dimetil-3,4-pentadiena

c) 11.

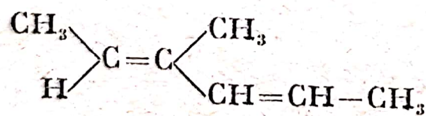
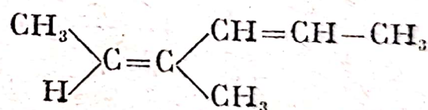
d) 

1-Heptina

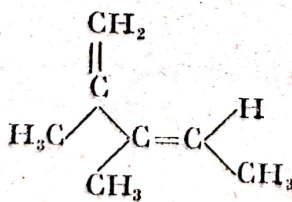
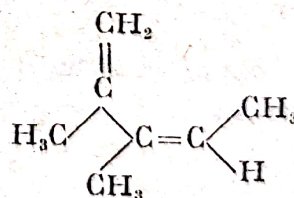
e) Sînt posibile 5 perechi de stereoizomeri *cis-trans*

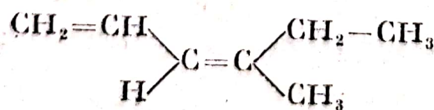
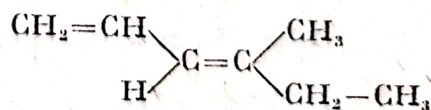
4-Metil-1,4-hexadiena

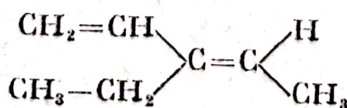
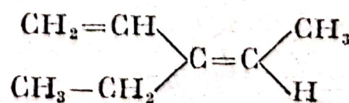
3-Metil-2,4-hexadiena

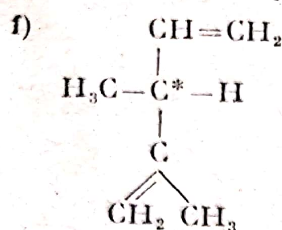
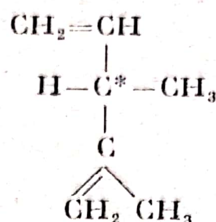
2,3-Dimetil-1,3-pentadiena

4-Metil-1,3-hexadiena

3-Etil-1,3-pentadiena

f)  

2,3-Dimetil-1,1-pentadiena

6. Compusul A, $C_5H_{15}NO$ este insolubil în apă și soluții apoase de HCl și NaOH. Compusul *A* nu conține duble legături și nu formează fenilhidrazonă sau oximă.

Încălzirea prelungită a lui *A* cu o soluție apoasă de NaOH permite izolarea a două produse *B*, C_2H_7N și *C*, $C_5H_{10}O_2$, *A* și *C* sînt optic active, iar *B* este optic inactiv. *B* este solubil în soluția apoasă de HCl, iar *C* este solubil în soluție apoasă de $NaHCO_3$, dar insolubil în soluție apoasă de HCl.

La tratarea lui *C* cu PCl_5 și a produsului format apoi cu NH_3, se formează o nouă substanță *D*. *D* are formula $C_5H_{11}NO$. *D* este optic activ și reacționează cu NaBrO, formînd compusul *E*, $C_4H_{11}N$. *E* este solubil în soluție apoasă de HCl și este optic activ.

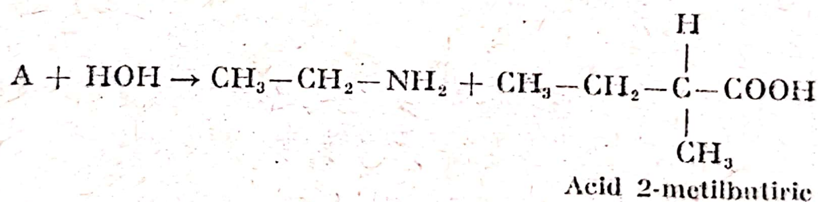
La tratarea lui *E* cu HNO_2 se formează *F*.

F, $C_4H_{10}O$, poate fi oxidat cu acid cromic la *G*, C_4H_8O. *G* este optic inactiv. La tratarea lui *G* cu hidroxilamină, se formează o oximă, care poate fi redusă cu H_2 în prezența de nichel la *E*. *E* format din *G* este optic inactiv.

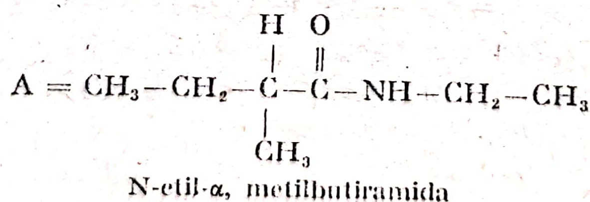
Se cere: a) Să se indice structura compușilor *A*, *B*, *C*, *D*, *E*, *F*, *G* și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

Soluție:

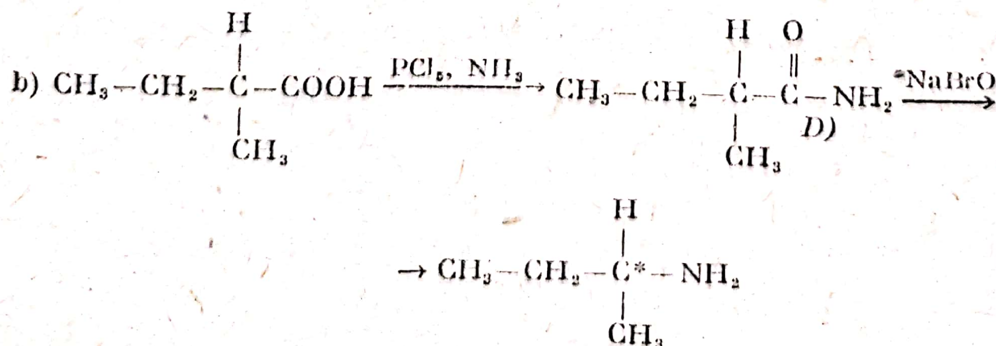
Se determină structura compusului A din reacția de hidroliză știind că A și *C* sînt optic activi, deci prezintă 1 C*:

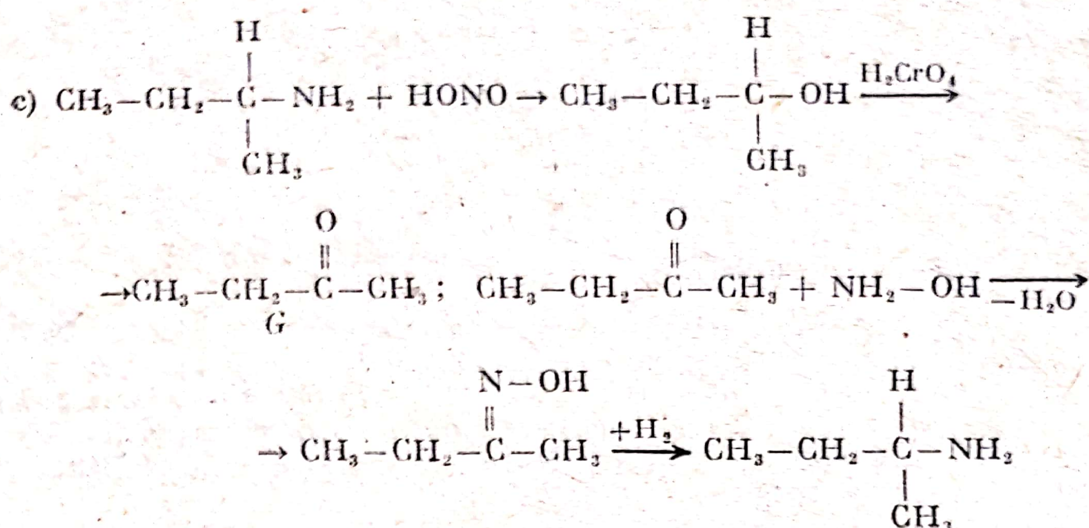


Acid 2-metilbutiric



N-etil-α, metilbutiramida

b) 



Compusul E va fi un amestec echimolecular din cei 2 enantiomeri (±) deci va fi optic inactiv.

7. Se iau trei probe de substanțe izomere optic active, neutre, cu formula brută moleculară $C_6H_{12}O_2$ și se tratează la temperatură ridicată cu un exces de soluție apoasă de NaOH. Produșii rezultați se separă prin tratare cu eter.

Soluțiile apoase obținute au caracter acid, iar una din aceste soluții este optic activă.

Soluțiile eterice se usucă cu $MgSO_4$ anhidru.

După filtrarea $MgSO_4$, soluțiile eterice se distilă pentru îndepărtarea eterului.

Se cere:

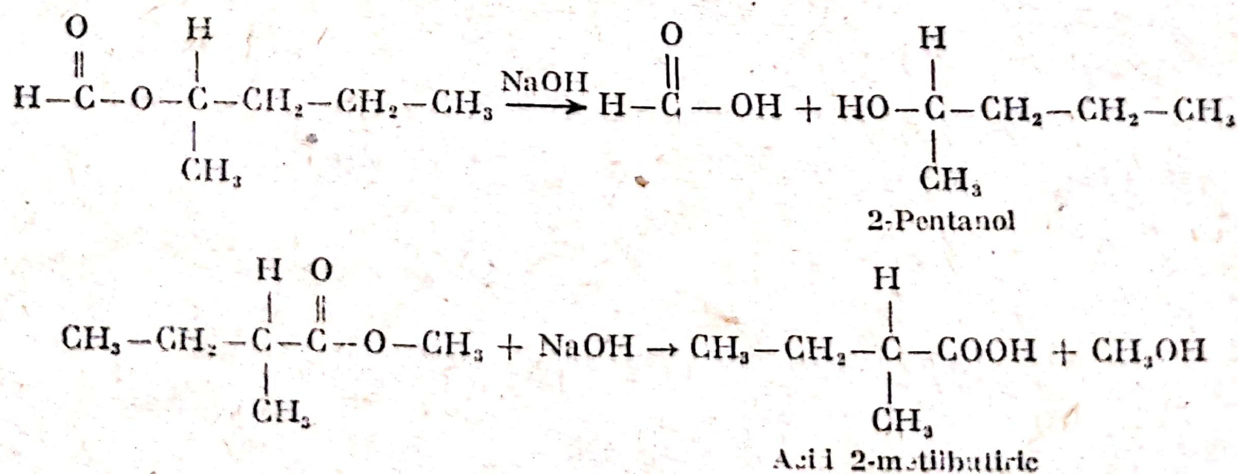
Să se indice formulele de structură corespunzătoare celor trei substanțe izomere.

Soluție:

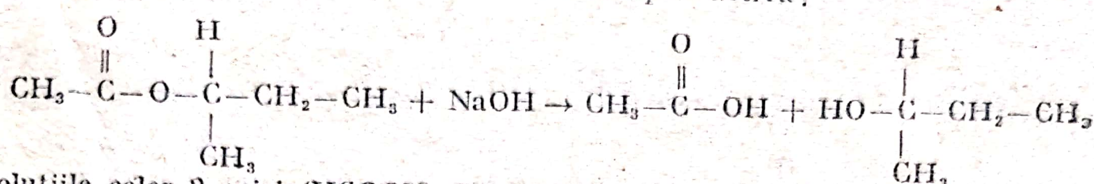
Dintre substanțele organice care conțin doi atomi de oxigen în moleculă și corespund formulei generale $C_nH_{2n}O_2$ se cunosc: hidroxialdehide, hidroxicetone, acizi carboxilici, esteri, dioli ciclici, aldoli, cetoli.

Toate substanțele citate au caracter neutru în afară de acizii carboxilici.

Dintre substanțele neutre care reacționează cu NaOH și formează soluții acide sînt numai esterii. Rezultă că cele trei substanțe izomere optic active sînt esteri care provin de la acizi și alcooli diferiți (izomeri de compensație):



Soluția apoasă a acidului 2-metilbutiric este optic activă:



Soluțiile celor 2 acizi (HCOOH, CH_3COOH) sînt optic inactive.

8. Două hidrocarburi *A* și *B* cu masa moleculară 82 dau la analiză aceleași rezultate. Ambele hidrocarburi sînt nesaturate și oxidabile, conducînd la acizi dicarboxilici saturați. Acidul *C* obținut din substanța *A* are cu doi atomi de carbon mai mult decît acidul *D* obținut din *B*. La încălzire cei doi acizi se comportă în mod diferit, acidul *D* elimină numai apă, pe cînd acidul *C* mai elimină și un gaz.

Se cere:

a) Scrierea ecuațiilor transformărilor chimice de mai sus și stabilirea structurii și denumirii substanțelor *A*, *B*, *C* și *D*.

b) Să se propună o metodă pentru transformarea acidului *D* într-un hidroxiacid *E* optic activ, ce izomeri optici poate prezenta *E*?

Soluție:

a) Se presupune că cele două hidrocarburi izomere corespund formulei:

$$C_nH_{2n} = 82. \qquad 14n = 82 \qquad n = 5{,}85,$$

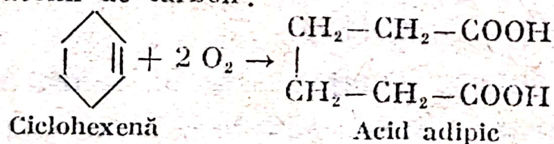
înseamnă că cele două hidrocarburi nu pot fi alchene.

Pentru formula $C_nH_{2n-2} = 82$ avem $14n = 84$, $n = 6$.

Formula moleculară a celor două hidrocarburi izomere va fi C_6H_{10}.

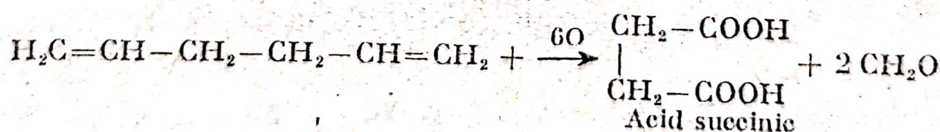
Hidrocarburile cu această formulă generală pot fi: alchine, diene, cicloalchene. Dar alchinele cu această formulă nu formează prin oxidare acizi dicarboxilici saturați.

Hidrocarbura *A* va fi ciclohexena deoarece la oxidare formează un acid dicarboxilic cu același număr de atomi de carbon:

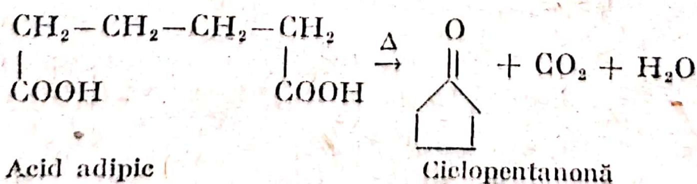


Ciclohexenă — Acid adipic

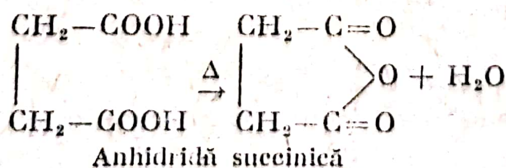
Hidrocarbura *B* va fi 1,5 — hexadiena care va forma un acid dicarboxilic cu 4 atomi de carbon:



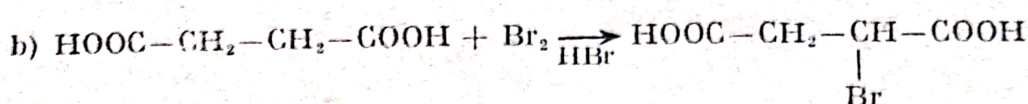
Acid succinic

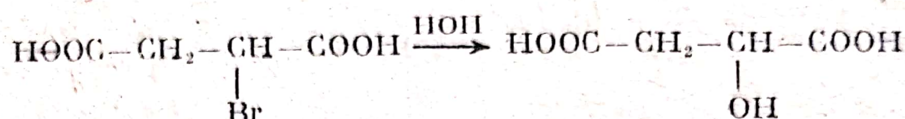


Acid adipic — Ciclopentanonă



Anhidridă succinică

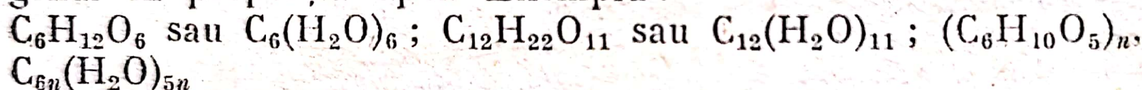




Acidul malic avînd un carbon asimetric există sub forma a doi izomeri optic activi (dextrogir și levogir). Amestecul lor formează un racemic.

3.14. Zaharide (glucide)

Numele de glucide se datorește unor reprezentanți importanți ai clasei glucoza, fructoza care au gust dulce. Numele vechi de hidrați de carbon s-a păstrat multă vreme deoarece conțin hidrogenul și oxigenul în proporția apei. Exemplu:



$C_6H_{12}O_6$ sau $C_6(H_2O)_6$; $C_{12}H_{22}O_{11}$ sau $C_{12}(H_2O)_{11}$; $(C_6H_{10}O_5)_n$, $C_{6n}(H_2O)_{5n}$

Denumirea aceasta este improprie deoarece nu toate substanțele care conțin hidrogenul și oxigenul în proporția apei sînt zaharide. Exemplu: CH_3—COOH, acidul acetic, se mai poate scrie: $C_2(H_2O)_2$ sau aldehida formică $CH_2=O$, $C(H_2O)$.

Clasificare. a) După cum se comportă la hidroliză se clasifică în:

1) Oze sau monozaharide, glucide simple care nu pot fi hidrolizate.

2) Ozide zaharide care formează prin hidroliză două sau mai multe molecule de monozaharide.

În funcție de numărul monozaharidelor formate la hidroliză, acestea se clasifică în:

a) oligozaharide, zaharide — care la hidroliză formează două pînă la șase molecule de monozaharide;

b) polizaharide, zaharide care la hidroliză formează mai mult de șase molecule de monozaharide;

1) După solubilitate în apă pot fi:
— solubile: monozaharidele, dizaharidele;
— insolubile: celuloza.

2) După structură pot fi:
— cristaline: monozaharidele și oligozaharidele;
— amorfe: celuloza.

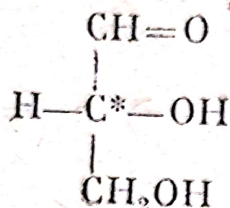
3.14.1. Monozaharide

Definiție. Monozaharidele sînt compuşi polihidroxicarbonilici.

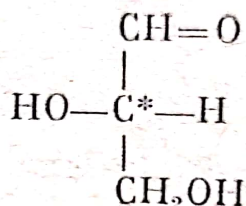
Clasificare. a) După numărul atomilor de carbon se clasifică în: trioze, tetroze, pentoze, hexoze etc.

b) După natura funcției carbonil se clasifică în: aldoze şi cetoze.

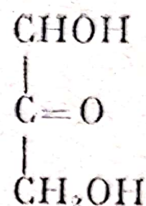
Trioze



D(+)-Glicerin-aldehidă



L(—) Glicerinaldehidă. La 1C* rezultă 2 izomeri optic activi



1,3-Dihidroxiacetona

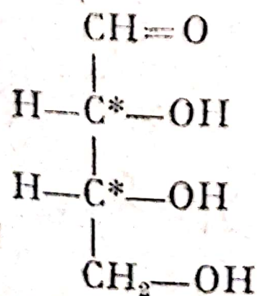
Simbolul D şi simbolul L al glicerin-aldehidei au semnificație de dextrogir, respectiv levogir adică arată sensul rotirii planului luminii polarizate.

În cazul tetrozelor, pentozelor şi hexozelor, literele D şi L se referă la configurația atomului de carbon asimetric cel mai depărtat de gruparea carbonilică.

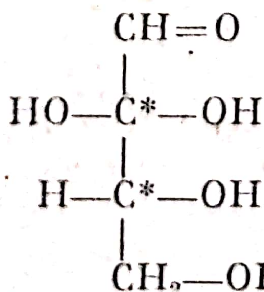
Tetrozele, pentozele şi hexozele care au configurația atomului de carbon asimetric cel mai depărtat de gruparea carbonilică identică cu atomul de carbon al D-glicerin-aldehidei fac parte din seria D, iar cele care au configurația respectivului atom de carbon identică cu a atomului de carbon asimetric al L glicerin-aldehidei fac parte din seria L.

Trebuie să se sublinieze faptul că seria D şi seria L în cadrul tetrozelor, pentozelor şi hexozelor nu sînt legate de sensul rotirii planului luminii polarizate ca în cazul D glicerin-aldehidei şi L-glicerin-aldehidei, ci se referă exclusiv la configurația atomului de carbon asimetric cel mai depărtat de gruparea carbonilică. Unele monozaharide care fac parte din seria D rotesc planul luminii polarizate spre stînga, fiind levogire (exemplu fructoza).

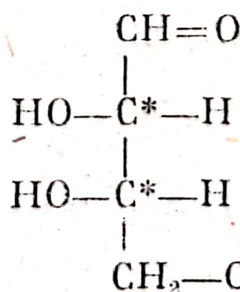
Tetroze



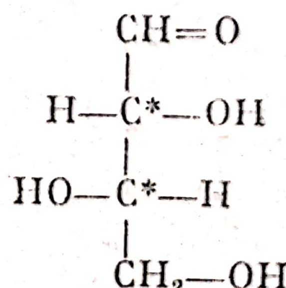
D(+) Aldotetroză



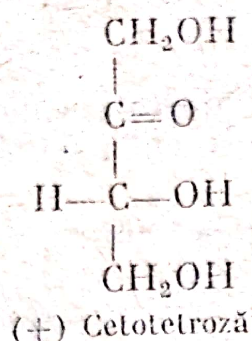
D(—) Aldotetroză



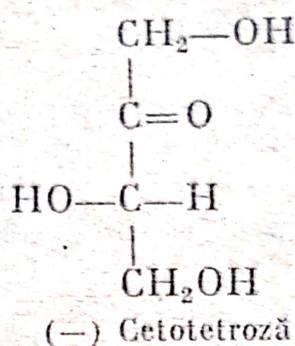
L(—) Aldotetroză



L(+) Aldotetroză

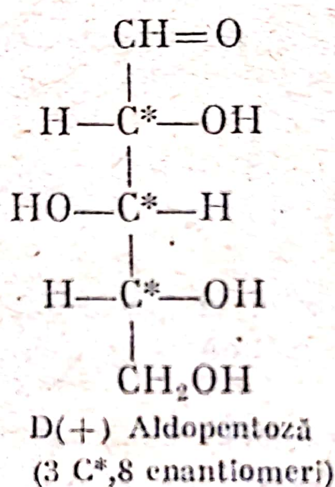


(+) Cetotetroză



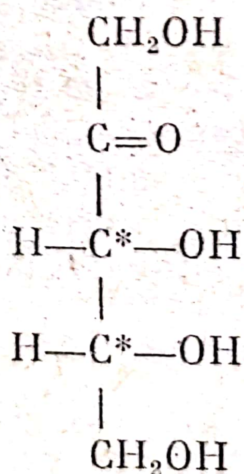
(—) Cetotetroză

Deci aldotetrozele conţin 2 C* şi 4 izomeri optic activi. La cetotetroze avem 1 C*, de aceea apar doi izomeri optic activi.



D(+) Aldopentoză
(3 C*,8 enantiomeri)

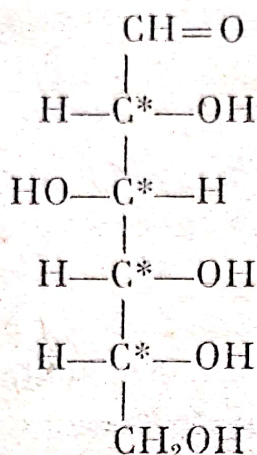
La cetopentoze vom avea 2 C* adică 4 enantiomeri



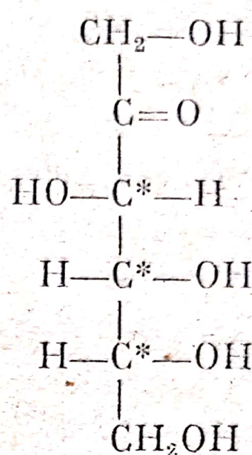
Hexoze ($C_6H_{12}O_6$)

Reprezentanţi importanţi: glucoza şi fructoza. Cele două hexoze au aceeaşi formulă moleculară dar prezintă structuri diferite fiind izomeri de funcţiune.

Formule de structură. a) Formule liniare carbonilice.



D(+) Glucoza. Conține 4 C* de unde rezultă 2^4 izomeri (16). Glucoză naturală dextrogiră

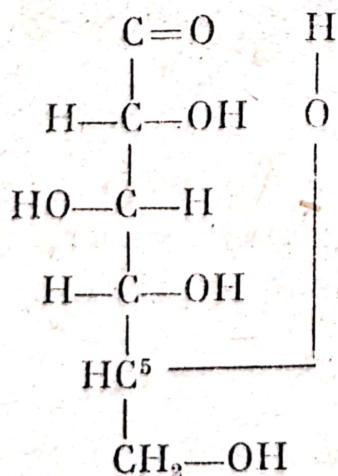


D(−) Fructoza conține 3 C* 8 izomeri. Fructoza naturală este levogiră

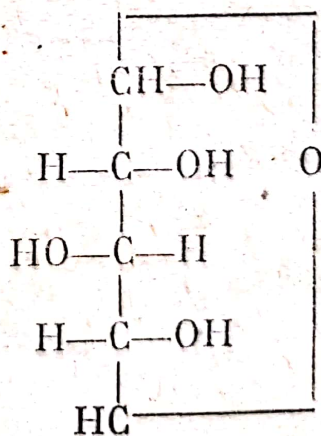
Conțin în moleculă 5 grupe OH alcoolice, puse în evidență prin reacții de esterificare și eterificare. Se constată însă că una din grupele OH este mai reactivă.

Grupa carbonil a fost pusă în evidență prin reacții de adiție, oxidare, condensare. Ea nu dă însă cele mai sensibile reacții ale aldehidelor și anume: adiția de $NaHSO_3$ reacție dată numai de aldehide și cetone simple și nu colorează în roșu-violet soluția Schiff. În plus, în soluția de glucoză rotația specifică variază în timp, fenomen cunoscut sub numele de mutarotație.

Structura liniară nu reflectă deci suficient proprietățile hexozelor. Din cauza formei încolăcite pe care o adoptă molecula unei monozaharide, grupa OH din poziția 5 este vecină în spațiu cu grupa aldehidă CHO din poziția 1. Prin adiția OH la grupa CHO se obține o structură ciclică de semiacetal:



D(+) glucoză



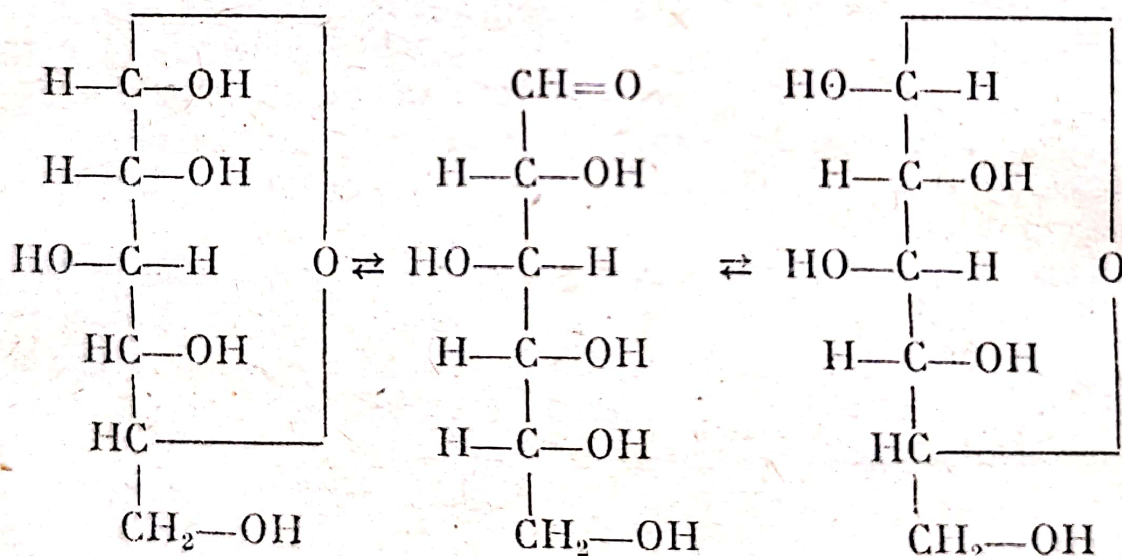
D(+) glucoză

În stare solidă glucoza se găsește numai sub această formă ciclică.

În soluție apare și forma liniară (aciclică) în proporție foarte mică, în echilibru cu forma ciclică; de aceea, nu poate da în soluție toate reacțiile grupei carbonil.

Hidroxilul care se formează la atomul de carbon al fostei grupe carbonil se numește hidroxil semiacetalic sau glicozidic și prezintă reactivitate mai mare față de restul grupării OH.

În soluție, monozaharidele se prezintă sub forma a doi stereoizomeri α, β care se găsesc într-un echilibru dinamic. Existența acestor doi izomeri se datorește —OH glicozidic care poate avea poziții diferite față de —OH— carbonului al doilea. Cei doi stereoizomeri dinamici α și β se transformă unul în altul prin intermediul formei liniare carbonilice. Variația rotației specifice se datorește acestei treceri a unei forme în alta pînă la stabilirea unui echilibru:



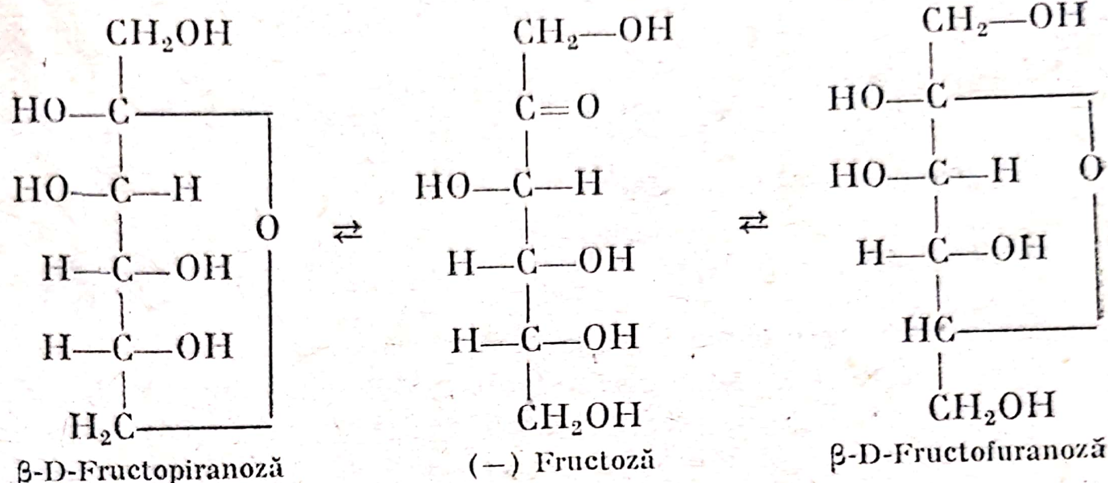
α-D glucopiranoza β-D Glucopiranoză

Ciclul format din șase atomi dintre care 5 atomi de carbon și un atom de oxigen poartă numele de piran iar ciclul format din 5 atomi din care 4 atomi de carbon și 1 atom de oxigen poartă numele de furan.

Prin analogie, forma ciclică a monozaharidelor se numește piranozică sau furanozică după cum ciclul conține 6 atomi sau 5 atomi.

La glucoză este stabil ciclul piranozic iar la fructoză ciclul furanozic.

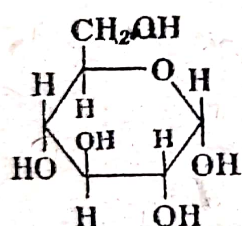
În mod similar se pot scrie structurile la fructoză:



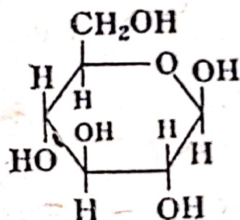
β-D-Fructopiranoză (−) Fructoză β-D-Fructofuranoză

Formule perspective

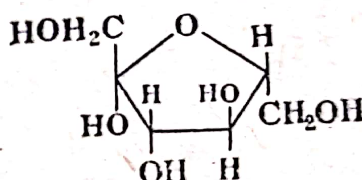
Un ciclu saturat de șase atomi se poate prezenta printr-un hexagon plan astfel:



α-D-Glucopiranoză



β-D-Glucopiranoză



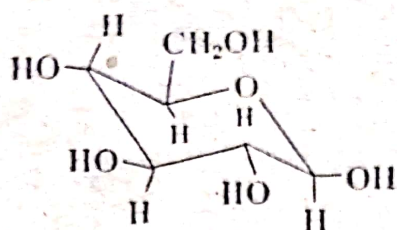
β-D-Fructofuranoză

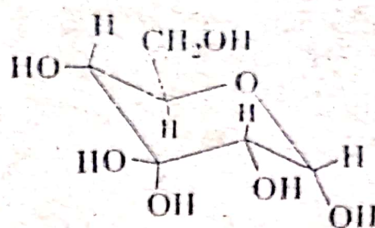
Ciclul de 5 atomi poate fi admis deoarece devierea valențelor de la valoarea normală a $\measuredangle$ de 109°28′ este mică pentru că unghiul pentagonului regulat este de 108°.

$$\Delta_{\angle} = \frac{109^\circ 28' - 108}{2} \approx 0,5.$$

Ciclul de 6 atomi nu poate avea structură plană, deoarece într-un hexagon unghiul format de două laturi este de 120°, ori devierea de la 109°28′ este prea mare. Pe de altă parte, unghiul de valență al oxigenului este apropiat de al carbonului saturat. De aceea, pentru ciclul de 6 atomi se admit două forme izomere scaun și baie, în care atomii de C își păstrează unghiul de 109°28′ aflîndu-se în planuri diferite cu energie mai mică, forma mai stabilă fiind forma scaun.

La β-D-glucoză toate grupele OH se află în poziție ecuatorială și este mai stabilă.





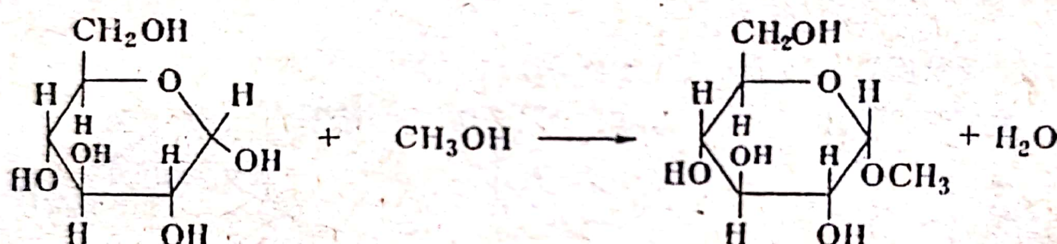
Glucoza obişnuită, cristalizată din apă este → α-D Glucoză

Proprietăţile monozaharidelor. Sînt substanţe cristalizate, incolore, cu gust dulce. Se dizolvă în apă deoarece conţin multe grupe OH, care formează legături de hidrogen cu moleculele apei.

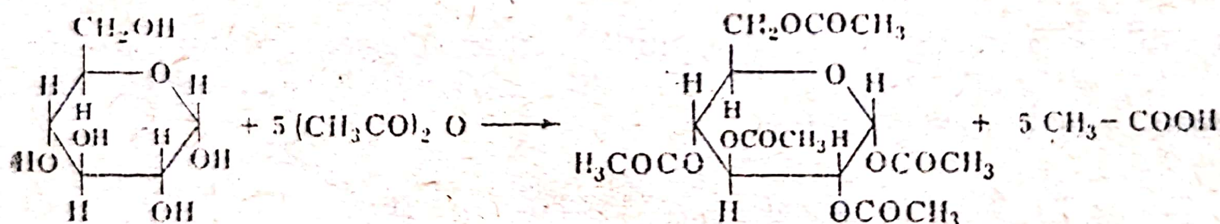
Sînt greu solubile în solvenţi organici. Moleculele monozaharidelor formează între ele legături de hidrogen multiple care nu se rup uşor la încălzire. De aceea aceste substanţe nu pot fi distilate. La încălzire puternică se descompun.

Reacţii date de grupele OH alcoolice

a) Reacţia de eterificare



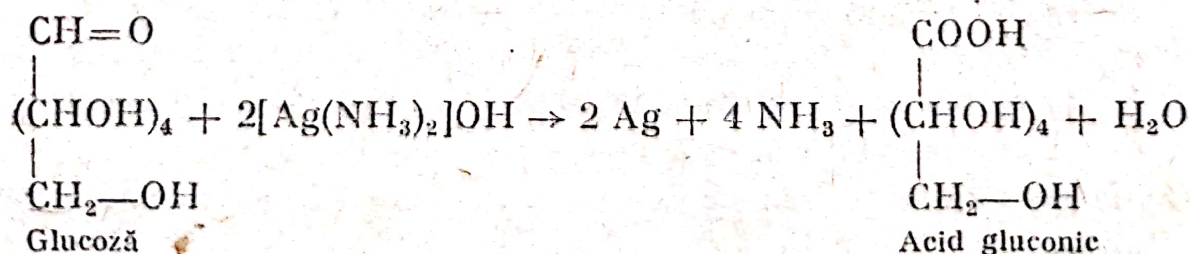
b) Reacţia de esterificare se face cu cloruri sau anhidride acide :



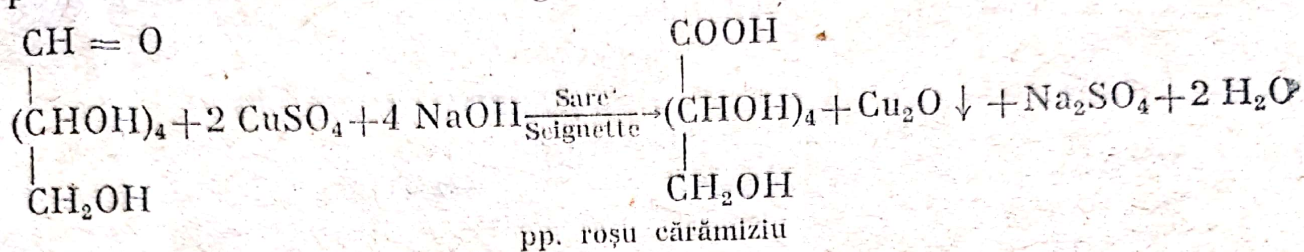
2. Reacţii date de grupa carbonil în soluţie apoasă

a) Reacţii de oxidare :

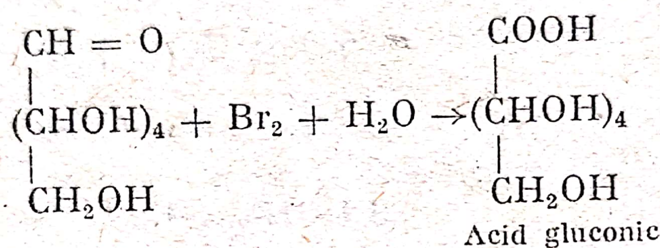
Glucoza reduce soluţia Tollens, reacţie folosită la fabricarea oglinzilor de argint :



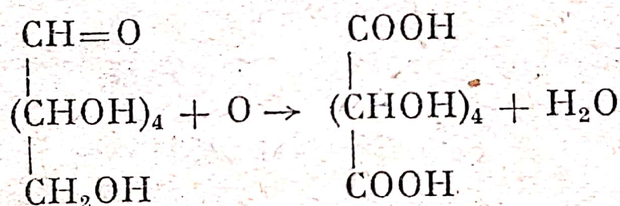
Glucoza reduce soluția Fehling, reacție folosită în analize medicale pentru determinarea ei în sînge sau în urină



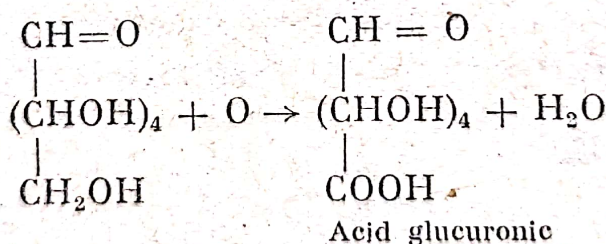
Prin oxidare slabă cu apă de brom se obțin acizi aldonici:



Prin oxidare energică cu NHO_3 concentrat formează acizi zaharici:

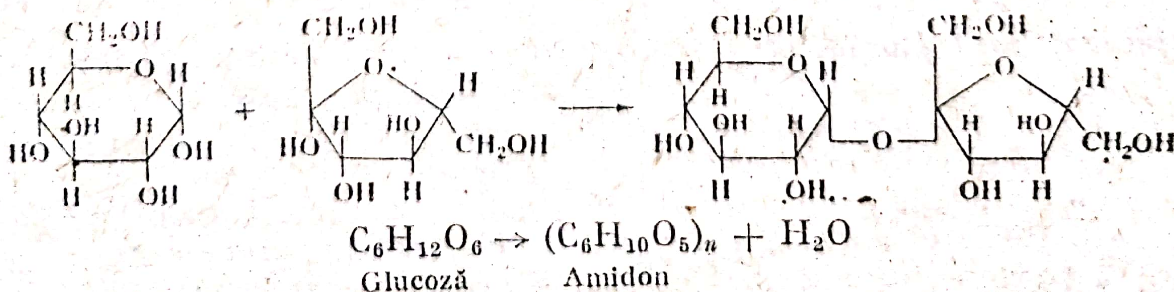


Prin protejarea grupei carbonil are loc oxidarea numai la grupul OH de alcool primar, obținîndu-se acizi *uronici*



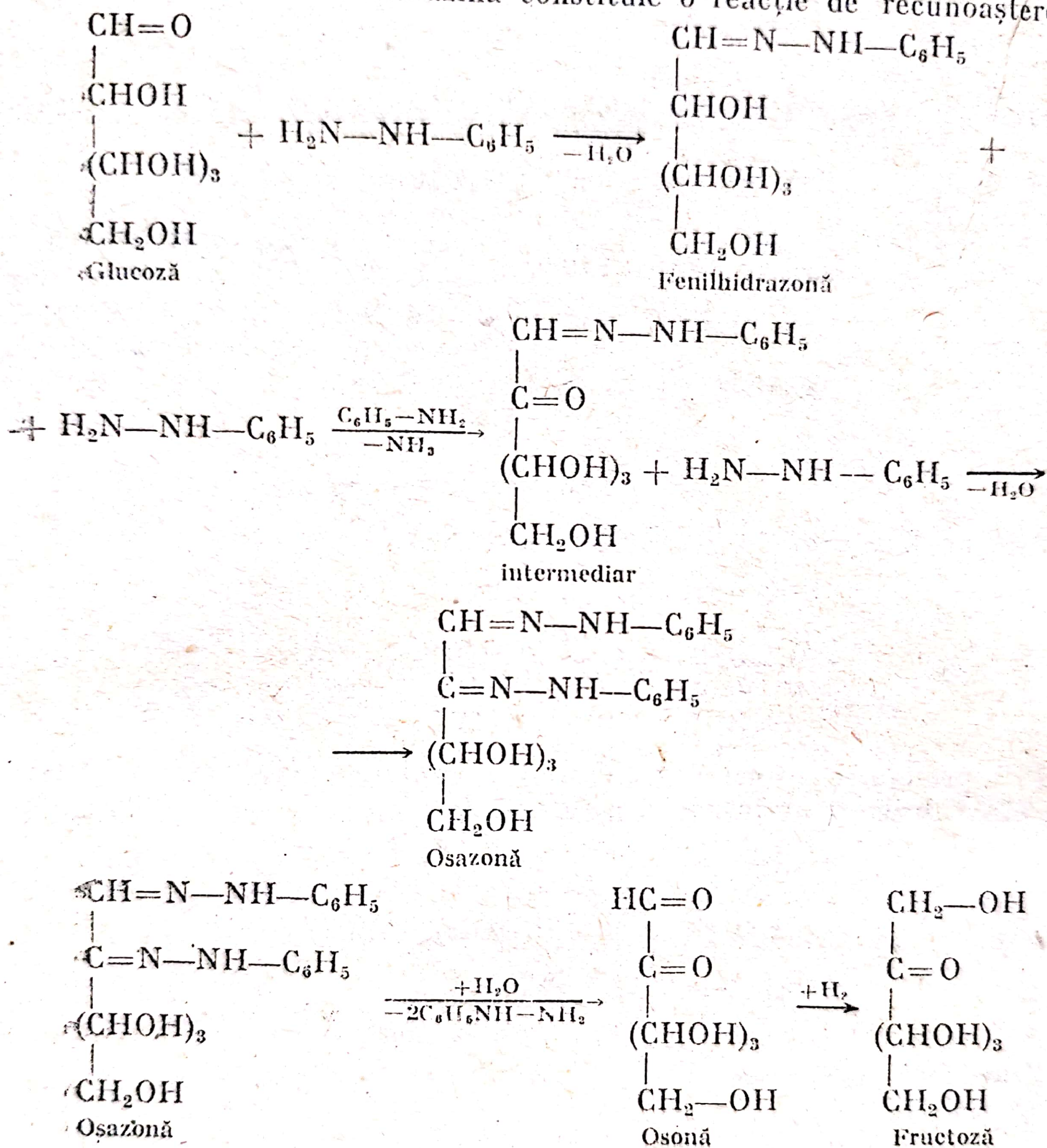
Reacții de condensare

a) între ele



b) cu alte substanțe

Condensarea cu fenilhidrazina constituie o reacție de recunoaștere:



$$\begin{array}{l} CH{=}N{-}NH{-}C_6H_5 \\ | \\ C{=}N{-}NH{-}C_6H_5 \\ | \\ (CHOH)_3 \\ | \\ CH_2OH \\ \text{Osazonă} \end{array} \xrightarrow[-2C_6H_5NH-NH_2]{+H_2O} \begin{array}{l} HC{=}O \\ | \\ C{=}O \\ | \\ (CHOH)_3 \\ | \\ CH_2{-}OH \\ \text{Osonă} \end{array} \xrightarrow{+H_2} \begin{array}{l} CH_2{-}OH \\ | \\ C{=}O \\ | \\ (CHOH)_3 \\ | \\ CH_2OH \\ \text{Fructoză} \end{array}$$

Metabolismul glucidelor. Desfășurarea metabolismului glucidic în organism este guvernată de o condiție fiziologică esențială; păstrarea constantă a glicemiei de 1 g glucoză/1 l plasmă. Această condiție este rezultatul unui echilibru perfect între acțiunile unor hormoni cu efecte antagonice; insulina hipoglicemiantă și adrenalina, cortizonul, hiperglicemianți. Reglajul hormonal menționat determină ca glucoza din organism să oscileze între mediul celular și lichidele extracelulare.

În aceste lichide ajunge în primul rînd glucoza rezultată din alimente.

Sub acțiunea hexokinazei glucoza din lichidele extracelulare reacționează cu ATP-ul și se transformă în glucoză — 6 — fosfat care pătrunde în celule.

În celule, rolul glucozei este dublu.

1) Se acumulează sub formă de glicogen în special în celule hepatice și musculare. Glicogenul poate reface glucoza (mai ales în celulele hepatice) care se restituie lichidelor extracelulare la nevoie, sau se poate transforma în lipide de rezervă.

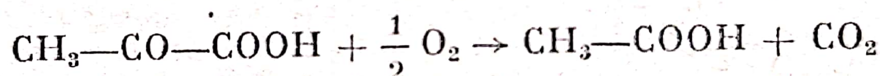
2) Se degradează : a) în scopuri energetice pe cale anaerobă pînă la acid lactic (proces descris la acizi-alcooli) sau pe cale aerobă pînă la CO_2 și apă.

b) Este folosită în scopuri plastice urmînd calea pentozelor.

c) Este utilizată în procese de detoxifieri (sub formă de acid glucuronic).

Degradarea aerobă a glucozei cuprinde :

a) Decarboxilarea oxidativă a acidului piruvic :



$$CH_3—CO—COOH + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CH_3—COOH + CO_2$$

b) Ciclul Krebs (vezi acid citric).

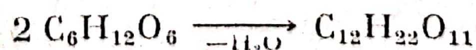
c) Calea pentozelor.

Principalul efect al acestei căi de degradare este producerea de pentoze fosforilate indispensabile biosintezei acizilor nucleici și $NADPH_2$ coenzimă implicată în biosinteza grăsimilor, a hormonilor stereoidici. Calea oxidativă a pentozelor procură indirect pentru organism energie.

O altă caracteristică a procesului este că degradările pornesc de la glucoza 6 fosfat după transformarea ei în pentoze fosforilate din reacțiile acestora, rezultă fructoza 6 fosfat care revine în glucoză 6 fosfat.

3.14.2. Dizaharide

Se obțin din două molecule de monozaharide identice sau diferite prin eliminarea unei molecule de apă între OH glicozidic al unei molecule și un OH oarecare al celeilalte molecule :

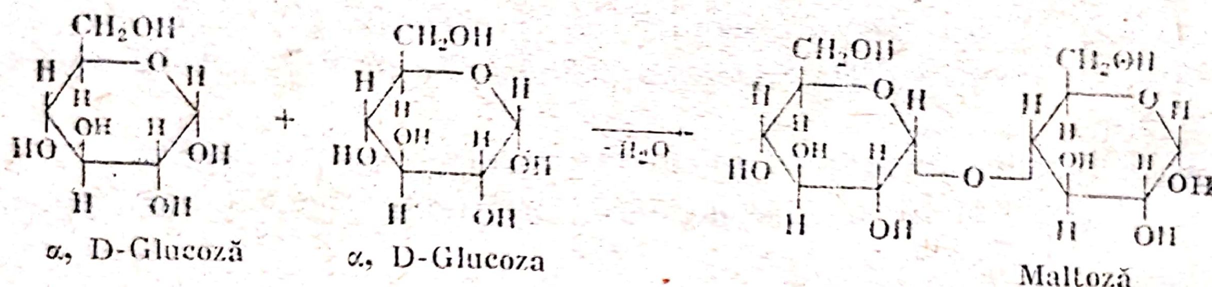


$$2\ C_6H_{12}O_6 \xrightarrow[-H_2O]{} C_{12}H_{22}O_{11}$$

După modul cum se elimină apa între cele două monozaharide se deosebesc :

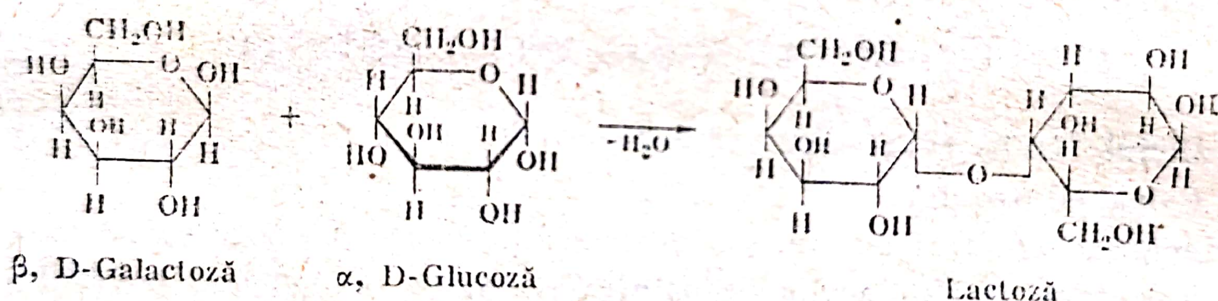
a) dizaharide reducătoare ; în cazul în care eliminarea apei se face între OH glicozidic al primei molecule și un OH alcoolic al C_4 de la cea de a doua moleculă. La a doua moleculă mai rămîne un OH glicozidic liber, de aceea reduc soluțiile Tollens și Fehling.

Din clasa dizaharidelor reducătoare fac parte : *maltoza* (zahărul din malț).



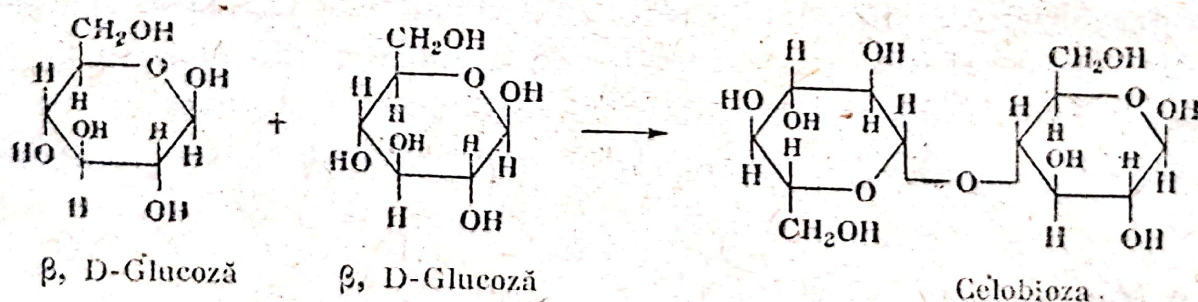
Maltoză

Lactoza (zahărul din lapte)



Lactoză

Celobioza (zahărul obținut prin hidroliza celulozei)



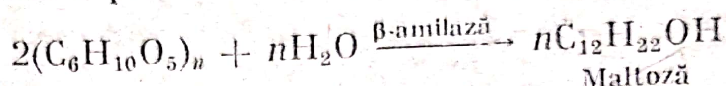
Celobioza

Hidroliza acidă sau enzimatică a acestor dizaharide conduce la monozaharidele componente.

Maltoza se formează din amidon îmbibat cu apă călduță sub acțiunea enzimei β-amilaza care se găsește în bobul de orz încolțit (malț).

β-Amilaza nu se izolează, ci se introduc boabe de orz încolțite și sfărîmate în suspensia de amidon în apă.

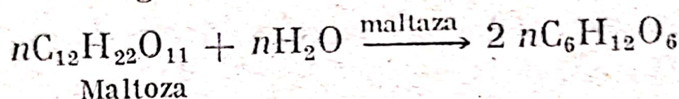
După scurtă vreme amidonul se dizolvă și apare gustul dulce al maltozei. Soluția astfel obținută se folosește la fabricarea berei și a alcoolului industrial prin fermentație :



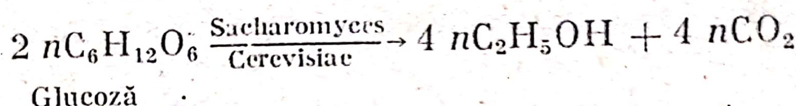
$$2(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{\beta\text{-amilază}} \underset{\text{Maltoză}}{nC_{12}H_{22}OH}$$

Materia primă propriu-zisă a fermentației alcoolice nu este maltoza ci glucoza, de aceea maltoza trebuie hidrolizată la glucoză.

Hidroliza maltozei se face cu drojdie de bere ce conține enzima maltaza care activează această transformare și enzima Sacharomyces Cerevisiae ce transformă glucoza în alcool :



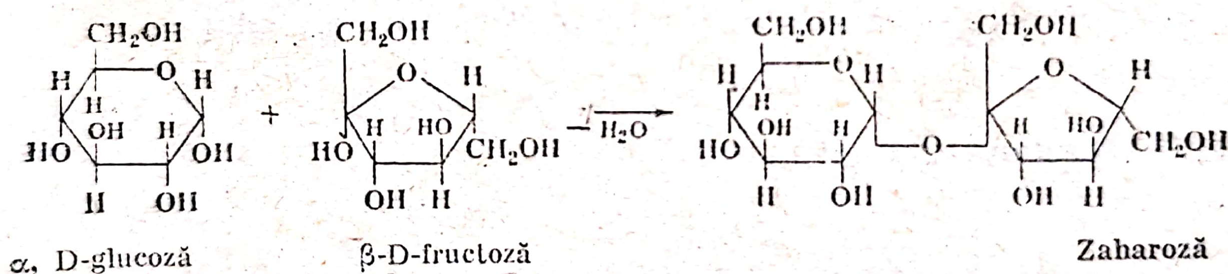
$$\underset{\text{Maltoza}}{nC_{12}H_{22}O_{11}} + nH_2O \xrightarrow{\text{maltaza}} 2\,nC_6H_{12}O_6$$



$$\underset{\text{Glucoză}}{2\,nC_6H_{12}O_6} \xrightarrow[\text{Cerevisiae}]{\text{Sacharomyces}} 4\,nC_2H_5OH + 4\,nCO_2$$

Dizaharide nereducătoare. Reprezentant mai important din această clasă este zaharoza (zahărul obișnuit).

Zaharoza se obține prin eliminarea unei molecule de apă între grupele OH glicozidice ale glucozei și fructozei.



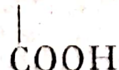
α, D-glucoză β-D-fructoză Zaharoză

Zaharoza se găsește în multe plante și în sucul (nectarul) florilor. În țările tropicale se fabrică din trestie de zahăr și anume din sucul obținut prin presare din tulpinile trestiei de zahăr.

În țările cu clima temperată se fabrică din sfecla de zahăr.

Fabricarea zahărului din sfeclă. Sfecla de zahăr se taie mărunt, sub formă de tăiței, iar aceștia se tratează cu apă caldă. Zahărul din celule difuzează în apă, obținîndu-se un suc zaharat brut cu 11—14% zahăr. Tăițeii epuizați servesc după stoarcere ca furaj pentru vite.

Soluția de zahăr brut se purifică prin tratare cu $Ca(OH)_2$ pentru a precipita H_3PO_4, COOH, acidul citric și proteinele, apoi se barbotează



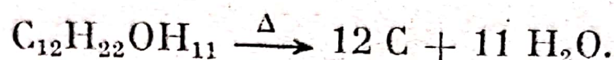
CO_2 pentru a precipita calciul în exces. După filtrare lichidul se decolorează cu SO_2. Soluția clară se evaporă în vid obținîndu-se zahăr cris-

talizat ce se separă de soluţia mumă prin centrifugare. Soluţia rămasă, numită melasă (mai conţine zahăr alături de aminoacizi, acizi organici), serveşte ca materie primă la fabricarea alcoolului etilic.

Zahărul brut se rafinează prin dizolvare în apă, decolorare cu cărbune animal, filtrare, evaporare la vid şi centrifugare. Fabrici de zahăr renumite în ţară sînt la Tulcea şi Bod.

Proprietăţi. Este o substanţă solidă ce formează cristale incolore cu gust dulce, solubile în apă, insolubile în solvenţi organici.

Prin încălzire se topeşte, apoi se caramelizează şi se carbonizează :



$$C_{12}H_{22}OH_{11} \xrightarrow{\Delta} 12\,C + 11\,H_2O.$$

Carbonizarea zaharozei se face şi la rece cu H_2SO_4 concentrat.

Zaharoza naturală este dextrogiră.

Soluţia hidrolizată este puternic levogiră ; la hidroliză formează glucoza şi fructoza, iar puterea rotatorie a fructozei este mai mare decît a glucozei. De aceea, hidroliza zaharozei se numeşte şi inversia zahărului.

Hidroliza zahărului se face în mediu acid sau în prezenţa enzimei invertaza din drojdia de bere.

Ea se întrebuinţează în alimentaţie, ca apret în industria textilă, la obţinerea preparatelor de patiserie şi băuturilor alcoolice.

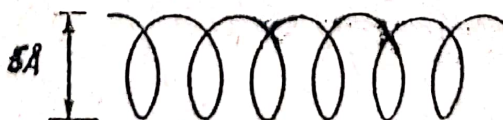
3.14.3. Amidon $(C_6H_{10}O_5)_n$

Din punctul de vedere al compoziţiei chimice, amidonul este un amestec de două polizaharide : amiloză şi amilopectină.

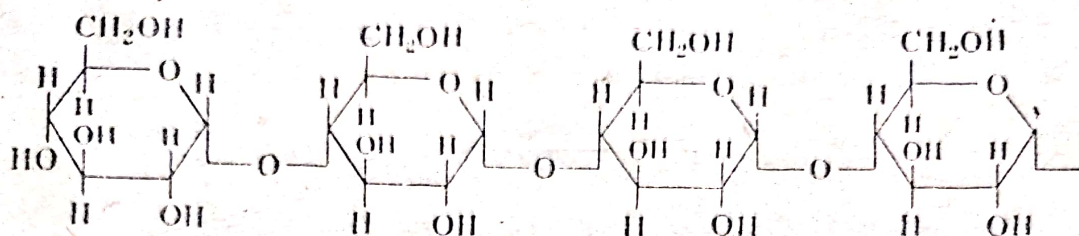
Cele două polizaharide diferă între ele prin :

— structură, solubilitate în apă, comportare faţă de iod şi enzime.

Amiloza are structură liniară în care resturile de glucoză sînt legate prin legături α-glicozidice 1—4, iar macromolecula dispusă în spirală cuprinde 6 resturi de glucoză într-o spiră.



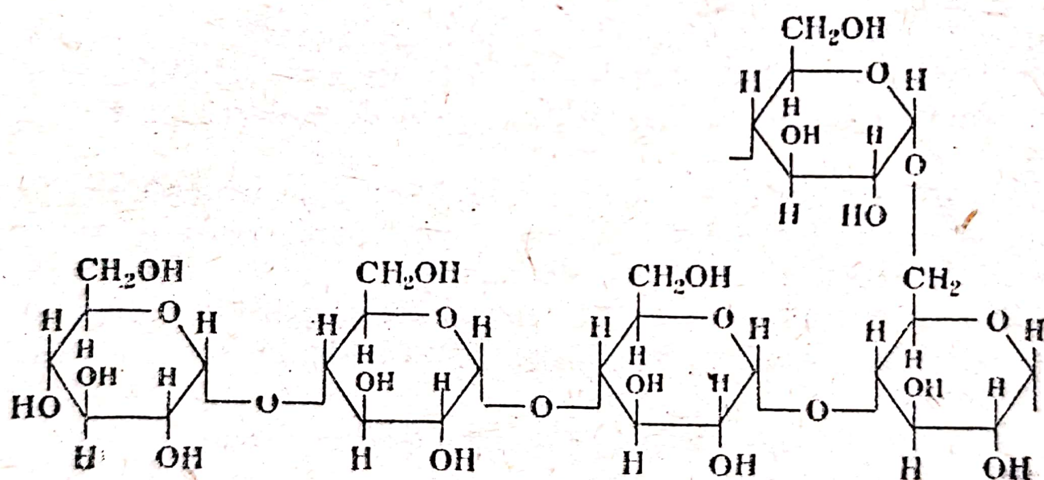
Datorită acestei aranjări, în interiorul spirelor apare un spaţiu liber sub formă de canal cu diametrul de 5 Å, în care pot pătrunde molecule străine.



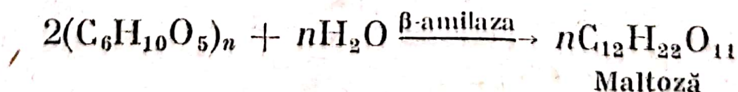
Amiloza este solubilă în apă. Cu iodul dă o culoare albastră datorită formării unor compuşi de incluziune, prin pătrunderea iodului în spaţiul liber al acestei componente.

În prezenţa enzimei α-amilaza hidrolizează şi formează dextrine, polizaharide ce au masă moleculară mai mică, cu gust dulce, folosite în hrana bolnavilor de diabet.

Amilopectina are structură ramificată şi o greutate moleculară mai mare. În structura ei, pe lîngă legăturile 1,4 α-glicozidice, apar şi legături 1, 6, α-glicozidice.



Amilopectina este partea insolubilă din amidon, care formează coca. Cu iodul dă o culoare violacee, iar prin hidroliză în prezenţa enzimei β-amilaza din malţ formează maltoză, proces numit zaharificare :



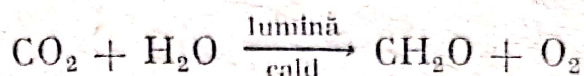
$$2(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{\beta\text{-amilaza}} nC_{12}H_{22}O_{11}$$

Maltoză

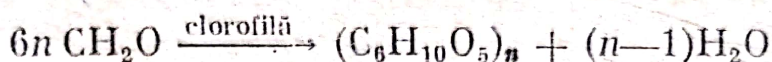
Amidonul este polizaharidul principal de rezervă din plante, fiind totodată cea mai importantă sursă de glucide pentru om şi animale.

În frunzele plantelor se obţine în procesul de fotosinteză din CO_2 şi H_2O la care colaborează lumina, căldura şi clorofila. Aceasta din

urmă este un sensibilizator fotochimic ce transformă energia solară în energie chimică necesară reacției :



$$CO_2 + H_2O \xrightarrow[\text{cald}]{\text{lumină}} CH_2O + O_2$$



$$6n\,CH_2O \xrightarrow{\text{clorofilă}} (C_6H_{10}O_5)_n + (n-1)H_2O$$

În părțile verzi cu clorofilă apare sub formă de granule primare ce nu migrează în rădăcini, tuberculi, semințe, sub această formă datorită dimensiunilor mari pe care le prezintă fiind scindat pînă la α-D-glucoză de enzime hidrolitice.

α-D-glucoza este transportată la anumite organe ale plantei unde are loc procesul de resinteză a amidonului sub formă de granule secundare. Granulele de amidon diferă de la o plantă la alta prin mărime, formă și structură, fapt ce permite determinarea originei lor.

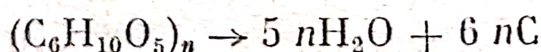
Ca materii prime la obținerea amidonului se folosesc : cartofii, porumbul, grîul și orezul, unde se găsesc în procente mai mari. Din aceste produse amidonul se extrage cu apă. Urmează apoi operații de purificare și uscare.

Proprietăți. Aparent amidonul este pulbere amorfă, în realitate are o structură microcristalină. Amidonul nativ nu este solubil în apă rece, cel din comerț este un produs obținut prin degradarea parțială a amidonului nativ.

Prin încălzirea amidonului în contact cu apa, granulele se umflă, se sparg și formează soluții vîscoase care prin răcire se transformă într-un gel omogen numit cocă de amidon.

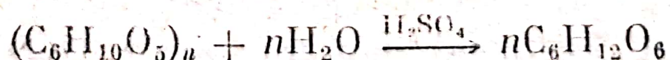
Cu iodul dă o culoare albastru violet care dispare la cald și reapare la rece. Această reacție servește la recunoașterea sa și a iodului în chimia analitică.

Prin încălzire nu se topește, se carbonizează direct :



$$(C_6H_{10}O_5)_n \rightarrow 5\,nH_2O + 6\,nC$$

Prin hidroliză acidă se obține în industrie glucoza :



$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{H_2SO_4} nC_6H_{12}O_6$$

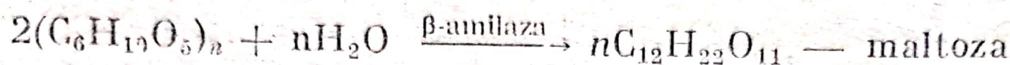
H_2SO_4 se neutralizează cu $CaCO_3$

$$CaCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + H_2O + CO_2$$

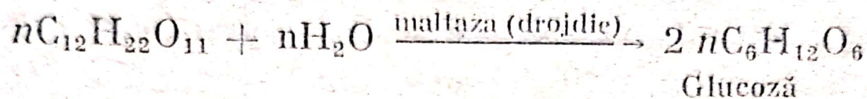
iar $CaSO_4$ se separă de soluția de glucoză prin filtrare.

Hidroliza enzimatică ↗ dextrine ↘ alcool

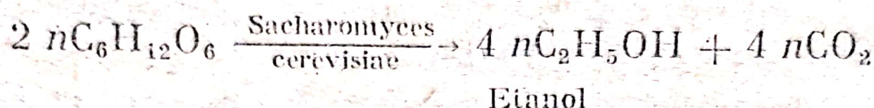
În prezența enzimei α-amilaza formează dextrine, polizaharide cu gust dulce :



$$2(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{\beta\text{-amilaza}} nC_{12}H_{22}O_{11} \text{ — maltoza}$$



$$nC_{12}H_{22}O_{11} + nH_2O \xrightarrow{\text{maltaza (drojdie)}} \underset{\text{Glucoză}}{2\,nC_6H_{12}O_6}$$



$$2\,nC_6H_{12}O_6 \xrightarrow[\text{cerevisiae}]{\text{Sacharomyces}} \underset{\text{Etanol}}{4\,nC_2H_5OH} + 4\,nCO_2$$

Întrebuințări :

— Ca apret în industria textilă ;
— la fabricarea glucozei ;
— la fabricarea dextrinelor și alcoolului etilic ;
— în patiserie ;
— material liant în zugrăveală, la fabricarea cleiului.

3.14.4. Glicogen

Glicogenul este un polizaharid de rezervă pentru organismul animal.

Se găsește în cantitate mare în ficat și este sintetizat din glucoză. Cînd organismul are nevoie de glucoză, o parte din glicogen este hidrolizat pînă la glucoză.

Structura sa este asemănătoare amilopectinei, cu deosebirea că moleculele de glicogen sînt mai mari și mai ramificate.

Cu iodul dă o culoare roșie violet.

Spre deosebire de amidon, este solubil în apă și nu formează cocă.

Glicogenogeneza este procesul de biosinteză a glicogenului din glucoză. El are loc mai cu seamă în ficat, în mușchi și în creier. Pentru glicogenogeneză, glucoza sub formă de glucoză 6 P este transformată în glucoză 1 P sub acțiunea fosfoglucomutazei. Donorul de glicozil este un nucleozid difosforilat de zahăr UD P6 rezultînd U.D.P. glucoză care atașează resturi de glucoză prin legături 1, 4 α-glicozidice, iar U.D.P. se eliberează.

Cînd catena cuprinde circa 8 resturi de glucoză unite prin legături 1, 4 α-glicozidice intervine o a doua enzimă de ramificație amilo 1,4 — 1,6-transglicozilaza care catalizează transferul unui fragment dintr-o catenă cu legături 1, 4 la aceeași catenă sau la una vecină, înlesnind atașarea ei prin legătură 1—6.

Dacă însă organismul nu primește glucide suficiente o dată cu rația el transformă în glucide, protide și lipide, proces cunoscut sub numele de gliconeogeneză.

Proteinele și lipidele nu se transformă integral în glucide ci numai unii aminoacizi glucoformatori, glicerina și unii acizi grași.

Mecanismul transformării lor este simplu dacă se ține seama că inițial se obține acid piruvic sau intermediari ai ciclului Krebs și aceștia parcurg în sens invers calea Embden-Meyerhof.

Insulina, hormon pacreatic, favorizează pătrunderea glucozei în celule deci formarea glucozei 6-P și sinteza glicogenului, adică depozitarea glucozei sub formă de glicogen. Ea inhibă activitatea glucozei — 6 fosfatazei, deci se opune ieșirii din celule în lichide extracelulare.

Glucagonul, adrenalina, ACTH-ul înlesnesc eliberarea glucozei din forma sa de rezervă.

STH-ul inhibă acțiunea hexokinazei deci intrarea glucozei în celule. Glicogeneza este o afecțiune caracterizată printr-o aglomerare a glicogenului în ficat, în mușchii scheletici și în mușchii inimii.

Diabetul are ca simptom „esențial" incapacitatea organismului de a utiliza glucoza din cauza incapacității pancreasului de a secreta insulina.

Lipsa insulinei determină hiperglicemie (depășirea concentrației normale a glicemiei 1 g glucoză /1 litru plasmă și chiar glicozurie — eliminarea glucozei în proporție de 5—10% prin urină.

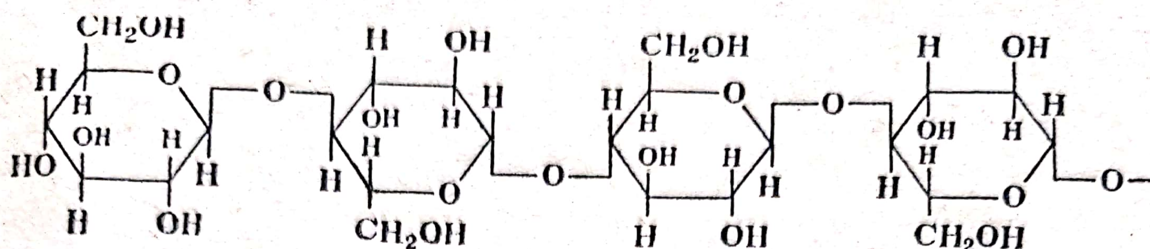
Hiperglicemia se datorește faptului că în lipsă de insulină nu se mai poate exercita efectul antagonist asupra hormonului de creștere STH care exercită o inhibiție asupra hexokinazei care transformă glucoza în glucoza 6P. Or, se știe că numai sub această formă glucoza traversează membrana celulară și glucoza 6P reprezintă prima substanță de la care se pornește atît degradarea, cît și stocarea intracelulară a glucozei.

3.14.5. Celuloză $(C_6H_{10}O_5)_n$

Structură și proprietăți: Macromoleculele de celuloză conțin $3n$ grupe OH alcoolice puse în evidență prin reacții de eterificare și esterificare.

Deci formula celulozei se poate scrie: $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$

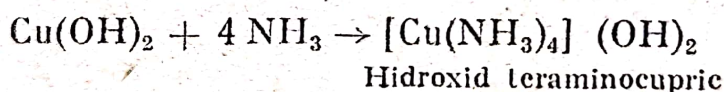
Macromoleculele ei sînt compuse din molecule de β-glucoză unite prin legături 1—4 glicozidice.



Este componenta principală a protoplasmei celulare din plante. Celuloza nu se topește la încălzire, ci se carbonizează sau se aprinde. Este insolubilă în apă și în solvenți organici, cu toate acestea este higroscopică. Această proprietate face ca țesăturile de fibre de celuloză să fie mai plăcute la purtat direct pe piele, decît unele țesături sintetice care nu sînt higroscopice.

Deoarece macromoleculele de celuloză conțin $3n$ grupe hidroxil, aceasta ar trebui să fie solubilă în apă prin stabilirea unor legături de hidrogen între aceste grupe și moleculele apei așa cum se comportă mono- și dizaharidele. Insolubilitatea celulozei în apă se datorește faptului că grupele OH ce aparțin unor macromolecule diferite, orientate paralel la distanță mică în fibră, formează între ele un număr mare de legături de hidrogen, care nu pot fi desfăcute de moleculele apei.

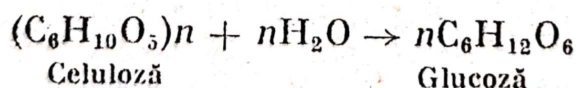
În schimb, bazele foarte tari, cu cation voluminos, dizolvă celuloza. Una din aceste baze este soluția Schweitzer sau soluția cuproxan obținută prin dizolvarea $Cu(OH)_2$ în soluție concentrată de NH_3.



$$Cu(OH)_2 + 4\,NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]\ (OH)_2$$

Hidroxid teraminocupric

Prin diluarea cu apă a soluției de celuloză astfel obținută și neutralizarea cu un acid se precipită celuloza. Prin hidroliză cu acid clorhidric concentrat și rece celuloza trece în glucoză:



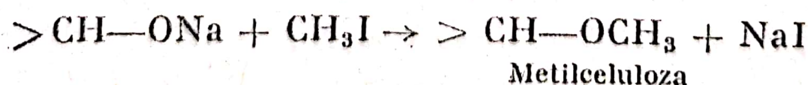
$$(C_6H_{10}O_5)n + nH_2O \rightarrow nC_6H_{12}O_6$$

Celuloză — Glucoză

Grupele OH alcoolice din celuloză reacționează cu o soluție concentrată de hidroxid de sodiu, formînd alcaliceluloza sau celuloză sodată:

$$>CH—OH + NaOH \rightarrow\ >CH—O^{\ominus}Na^{\oplus} + H_2O$$

Celuloza sodată este un alcoxid, de aceea în reacție cu derivați halogenați formează eteri:

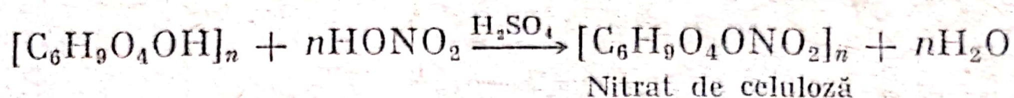


$$>CH—ONa + CH_3I \rightarrow\ >CH—OCH_3 + NaI$$

Metilceluloza

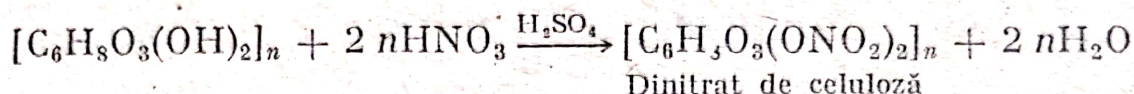
Reacția de esterificare

a) Esterificarea cu NHO_3 în prezența de H_2SO_4



$$[C_6H_9O_4OH]_n + nHONO_2 \xrightarrow{H_2SO_4} [C_6H_9O_4ONO_2]_n + nH_2O$$

Nitrat de celuloză



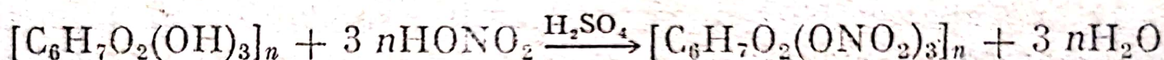
$$[C_6H_8O_3(OH)_2]_n + 2\,nHNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} [C_6H_8O_3(ONO_2)_2]_n + 2\,nH_2O$$

Dinitrat de celuloză

Amestecul format din mononitrat și dinitrat de celuloză se numește coloxilina și se folosește în amestec cu alcool și eter la obținerea colodiului.

Colodiu în amestec cu camfor (o cetonă naturală) dă celuloidul, masă plastică folosită la fabricarea filmelor fotografice.

Prin esterificare avansată se obține trinitratul de celuloză, numit pulbere fără fum, folosit ca exploziv minier:



$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3\,nHONO_2 \xrightarrow{H_2SO_4} [C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n + 3\,nH_2O$$

b) Esterificarea cu anhidridă acetică

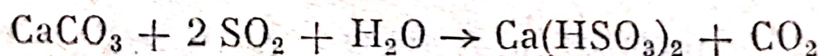
$$\rangle CH-OH + (CH_3CO)_2O \rightarrow \rangle CH-OCOCH_3 + CH_3-COOH$$

Acetatul de celuloză este, de asemenea, o masă plastică care servește la fabricarea de fibre textile (mătase acetat și filme mai puțin inflamabile).

Fabricarea celulozei din lemn. În natură, celuloza se găsește în cantități mari în: bumbac, in, cînepă, paie, stuf, în lemn de brad, din molid. În țara noastră se fabrică din lemn de molid și stuf.

Lemnul decojit se transformă în așchii, apoi se introduce în cazane tubulare la temperatură și presiune ridicate cu leșie bisulfitică (bisulfit de calciu) care dizolvă lignina și lasă celuloza neatacată.

Bisulfitul de calciu se obține astfel:



$$CaCO_3 + 2\,SO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HSO_3)_2 + CO_2$$

Pasta de celuloză separată de soluția bisulfitică este spălată și apoi albită cu clor.

În procedeul sulfat se folosește o soluție alcalină de NaOH, Na_2S, Na_2SO_4 și Na_2CO_3. Operația se petrece la temperaturi și presiuni ridicate, iar prelucrarea este aceeași.

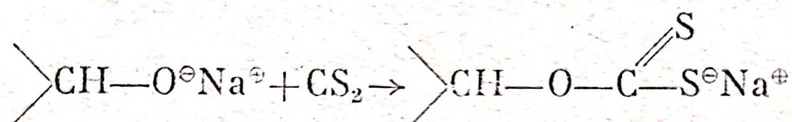
Fabricarea hîrtiei. Hîrtia constă din fibre de celuloză subțiri și relativ scurte orientate în toate direcțiile și aderente unele la altele. Pentru a nu suge cerneala, hîrtia de scris și tipărit se încleiază cu colofoniu (sacîz) sau cu alte substanțe adezive. Hîrtia de bună calitate conține ca umplutură un pigment alb (caolin, TiO_2, $BaSO_4$).

Hîrtia se fabrică din lemn. Pentru aceasta, pasta mecanică de lemn se macină, apoi se amestecă intim cu celuloză, clei de colofoniu și pigment de umplutură. Pasta rezultată se trece apoi pe mașina de hîrtie ce cuprinde presă, uscare și dacă e cazul satinare.

Fibre artificiale. Se obțin prin transformarea celulozei din lemn în fibre similare celor naturale. Procedeul vîscozei constă în obținerea mătăsii artificiale prin transformarea celulozei într-un compus solubil, a cărui soluție se trage în fire.

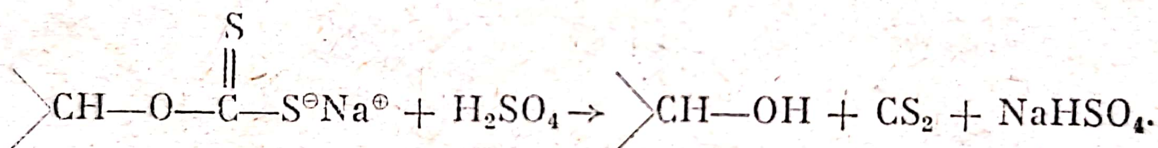
Inițial celuloza se tratează cu o soluție 18% NaOH rezultînd celuloza sodată $>CH-OH + NaOH \rightarrow >CH-ONa + H_2O$.

Celuloza sodată se tratează apoi cu sulfură de carbon obținîndu-se xantogenatul de celuloză, o combinație galbenă, solubilă în H_2O:



$$>CH-O^{\ominus}Na^{\oplus} + CS_2 \rightarrow >CH-O-C(=S)-S^{\ominus}Na^{\oplus}$$

Soluția, numită vîscoză, se prescază prin orificii foarte fine într-o soluție de acid sulfuric diluat în care are loc hidroliza grupelor xantogenat, celuloza precipitînd în forma ei inițială:



$$>CH-O-C(=S)-S^{\ominus}Na^{\oplus} + H_2SO_4 \rightarrow >CH-OH + CS_2 + NaHSO_4.$$

Din aceste fire se obține fie mătasea artificială prin răsucirea mai multor fire lungi, fie celofibră prin tăierea firului la lungimi comparabile cu aceea a firului de bumbac.

Probleme

1. Cum vă explicați că acetona dizolvă nitratul de celuloză, dar nu dizolvă celuloza simplă?

Soluție:

În nitratul de celuloză cea mai mare parte a grupelor OH sînt esterificate și de aceea macromoleculele nu mai pot fi unite între ele puternic prin legături de hidrogen.

Solventul poate astfel pătrunde între macromolecule și le poate desprinde din fibră; se produce dizolvarea.

2. Cum se explică faptul că macromoleculele celulozei au o formă alungită, în timp ce macromoleculele amilazei au forma unei elice?

Soluție:

Resturile de glucoză sînt legate în ambele cazuri, prin punți de oxigen cu valențele la unghiuri de 105°. În celuloză devierea cu unghiul de 105° se face o dată într-un sens, o dată în sens opus, în timp ce în amilază devierea este totdeauna în același sens.

3. Să se motiveze de ce etoxidul de sodiu este o bază mai tare decît celuloza sodată.

Soluţie :

Etoxidul de sodiu este instabil în mediu apos, în timp ce celuloza este stabilă.

4. De ce o jurubiţă de bumbac, aruncată pe suprafaţa apei dintr-un vas, pluteşte fără a se uda ?

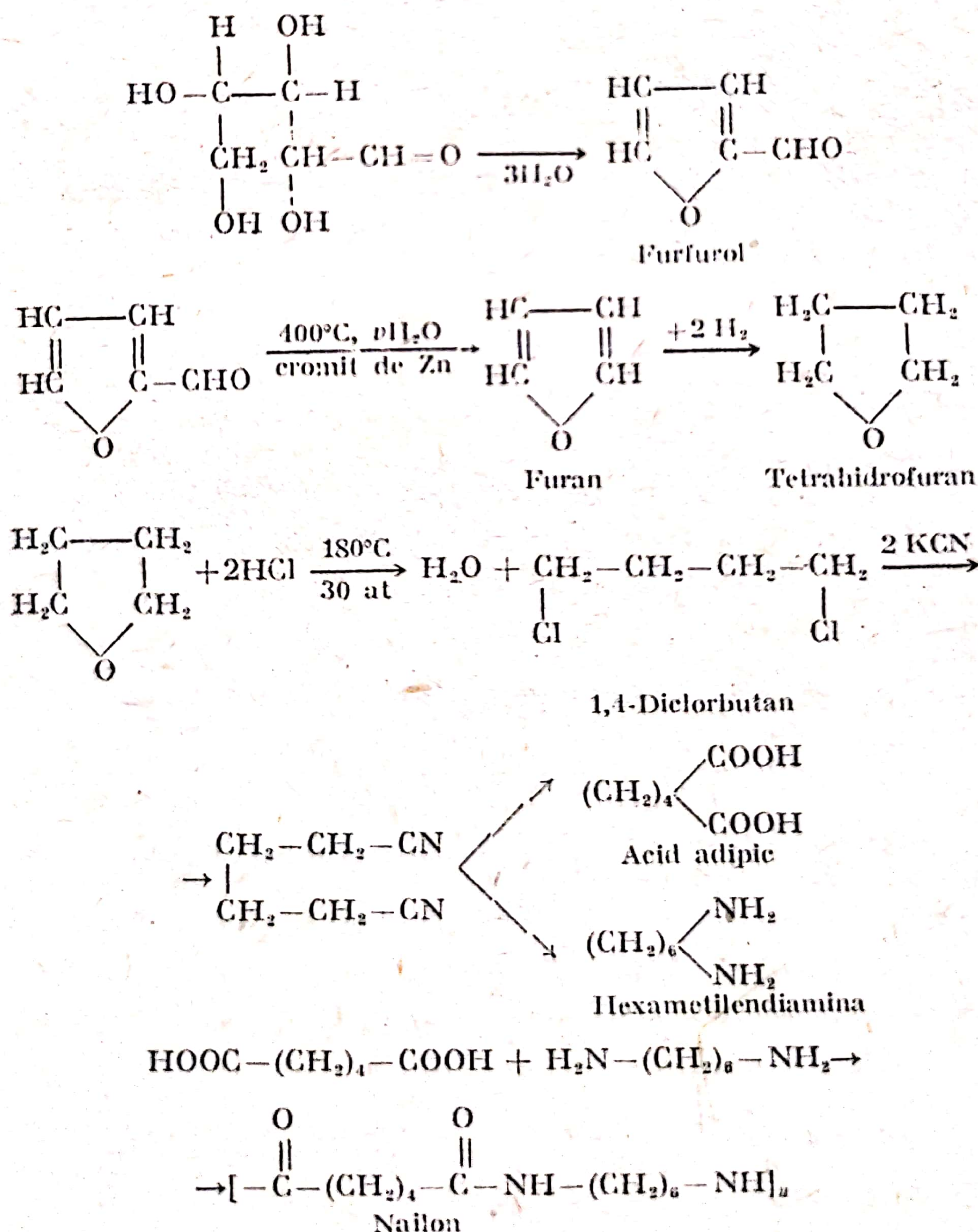
Soluţie :

Firele de bumbac sînt acoperite cu un strat foarte subţire de grăsime şi de aceea sînt hidrofobe. Pe suprafaţa unei soluţii de săpun, bumbacul se udă însă şi se cufundă.

5. Ştiţi să obţineţi nailon din coceni de porumb ? Să se indice etapele acestor transformări.

Soluţie :

Prin tratarea cocenilor de porumb cu vapori de apă şi un acid diluat, polizaharidele numite pentozani care se găsesc în coceni, trec în furfurol, un lichid incolor cu miros asemănător aldehidei benzoice:



$$HOOC-(CH_2)_4-COOH + H_2N-(CH_2)_6-NH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow [-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_4-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-NH-(CH_2)_6-NH]_n$$

Nailon

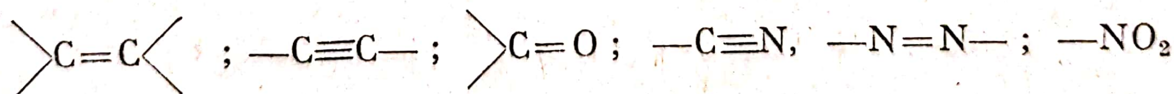
4. SUBSTANȚE COLORANTE

Se știe că ochiul omenesc nu poate fi impresionat decît de radiații care au lungimi de undă cuprinse între 4 000 și 7 500 Å. Totalitatea radiațiilor cuprinse între 4 000 Å și 7 500 Å formează culoarea albă.

O singură radiație cu o anumită lungime de undă dă senzația de o singură culoare (lumină monocromatică). Culoarea corpurilor depinde de doi factori: de lungimea de undă a luminii care cade pe corp și de modul cum este absorbită lumina de către corp. Cînd lumina cade asupra unui corp, ea poate fi absorbită sau reflectată total sau parțial. Cînd corpul absoarbe toate radiațiile luminii albe, el este negru; cînd le reflectă pe toate, este alb. În general culoarea corpurilor se datorește radiațiilor pe care le reflectă. Multă vreme, diferiți cercetători s-au străduit să găsească o relație între culoarea unor combinații chimice și structura lor. Studiul spectrelor de absorbție a unor substanțe care apar incolore pentru ochi a arătat că, dacă în molecula unei astfel de substanțe se introduc anumite grupe de atomi, benzile de absorbție se deplasează în domeniul vizibil.

De exemplu: benzenul (C_6H_6) este un lichid incolor, în timp ce nitrobenzenul ($C_6H_5—NO_2$) este un lichid galben.

În anul 1868, Graebe și Liebermann au arătat că substanțele colorate conțin în molecula lor grupe nesaturate de atomi și că, prin saturarea lor, culoarea substanțelor dispare. Exemple de grupe nesaturate care sînt conținute de substanțe colorate sînt:


$$>C=C< \;;\; —C\equiv C— \;;\; >C=O \;;\; —C\equiv N, \; —N=N— \;;\; —NO_2$$

Aceste grupe au fost denumite de către O. N. Witt (1876) grupe cromofore sau cromofori, iar moleculele care conțin aceste grupe se numesc molecule cromogene.

Prezența grupelor cromofore nu este suficientă pentru a imprima culoarea. Introducînd în molecula substanțelor care conțin grupe cromofore alte grupe speciale de atomi, culoarea substanței se poate intensifica considerabil și substanța devine o substanță colorantă.

Asemenea grupe se numesc auxocrome. Iată cîteva exemple de grupe auxocrome : —OH, —OR, —NH_2 ; —$N(CH_3)_2$; —NHC_6H_5.

Din cele arătate pînă acum rezultă că substanțele colorante sînt substanțe care conțin în molecula lor grupe cromofore și auxocrome. Ele au proprietatea de a absorbi lumină de o anumită lungime de undă și de a colora fibrele textile și alte materiale.

4.1. CLASIFICAREA SUBSTANȚELOR COLORANTE. COLORANȚI MAI IMPORTANȚI

Clasificarea substanțelor colorante se face :

— după compoziția lor chimică și

— după proprietățile lor tinctoriale.

1) După compoziția chimică, se clasifică în : coloranți de anilină, coloranți antrachinonici, coloranți azoici etc.

2) După proprietățile tinctoriale se deosebesc : coloranți solubili în apă (bazici, acizi, substantivi etc.), coloranți insolubili în apă (coloranți de sulf, coloranți de cadă, pigmenți etc.).

Substanțele colorante se mai pot clasifica și după modul de obținere a lor, în : substanțe colorante naturale și sintetice.

În trecut, coloranții organici se obțineau exclusiv din plante și animale. Din rădăcinile de roibă se extrăgea alizarina, care se folosea pentru vopsirea în roșu ; din plante indigofere se obținea indigoul albastru, din unele insecte care trăiesc pe unele specii de cactuși se obținea carminul roșu. Renumita purpură antică, care era utilizată la vopsirea mantiilor regale, se obținea dintr-un tip de moluște care trăiesc pe țărmul Mării Mediterane. Aceste moluște secretă o substanță incoloră, care la lumină este oxidată de oxigenul din aer, transformîndu-se într-o materie colorantă. În anul 1856 V. Perkin a obținut prima substanță colorantă sintetică (moveina) prin oxidarea unei aniline impure. Această preparare a pus bazele fabricării sintetice a unei serii de alți coloranți, printre care alizarina și indigoul sintetic. De asemenea, s-au obținut multe sute de coloranți neîntîlniți în natură.

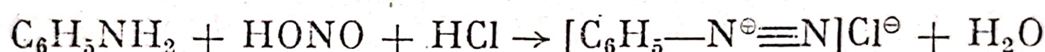
În prezent, coloranții sintetici au înlocuit aproape complet pe cei naturali.

În țara noastră Dr. C. I. Istrati (renumit om de știință, profesor de chimie la Universitatea din București) s-a ocupat de studierea coloranților. Se dau mai jos cîțiva coloranți dintre cei mai frecvenți:

4.1.1. Coloranți azoici

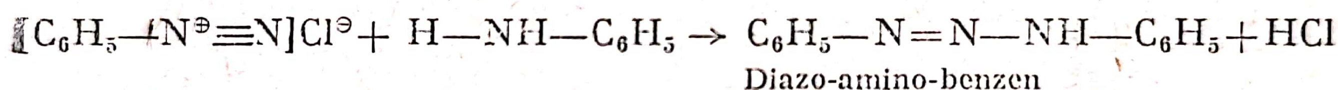
Coloranții azoici se formează prin cuplarea sărurilor de diazoniu cu amine aromatice sau fenoli.

Diazotarea aminelor aromatice (formarea sărurilor de diazoniu) se face prin tratarea acestora cu acid azotos (HNO_2) în prezența unui acid mineral (HCl), la temperatură scăzută:



$$C_6H_5NH_2 + HONO + HCl \rightarrow [C_6H_5—N^{\oplus}\equiv N]Cl^{\ominus} + H_2O$$

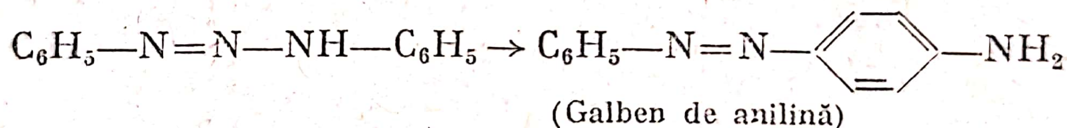
Reacția de cuplare are loc între clorura de benzen diazoniu și o amină aromatică sau un fenol:



$$[C_6H_5—N^{\oplus}\equiv N]Cl^{\ominus} + H—NH—C_6H_5 \rightarrow C_6H_5—N=N—NH—C_6H_5 + HCl$$

Diazo-amino-benzen

Diazo-amino-benzenul trece în *p*-amino-azobenzen printr-o transpoziție intramoleculară

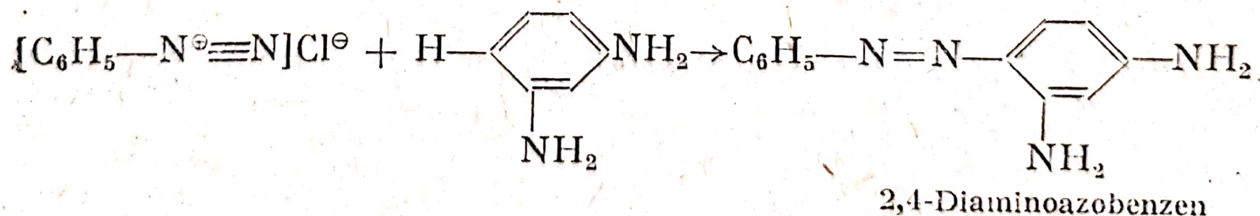


$$C_6H_5—N=N—NH—C_6H_5 \rightarrow C_6H_5—N=N—C_6H_4—NH_2$$

(Galben de anilină)

Galbenul de anilină (*p*-amino-azobenzen) este un colorant azoic bazic. El se prezintă sub formă de cristale galbene cu p.t. 127°C. Este întrebuințat la colorarea grăsimilor, a lacurilor și ca intermediar la fabricarea altor coloranți.

Prin cuplarea clorurii de benzen diazoniu cu *m*-fenilendiamină se obține 2,4-diaminoazobenzen (crisoidina)



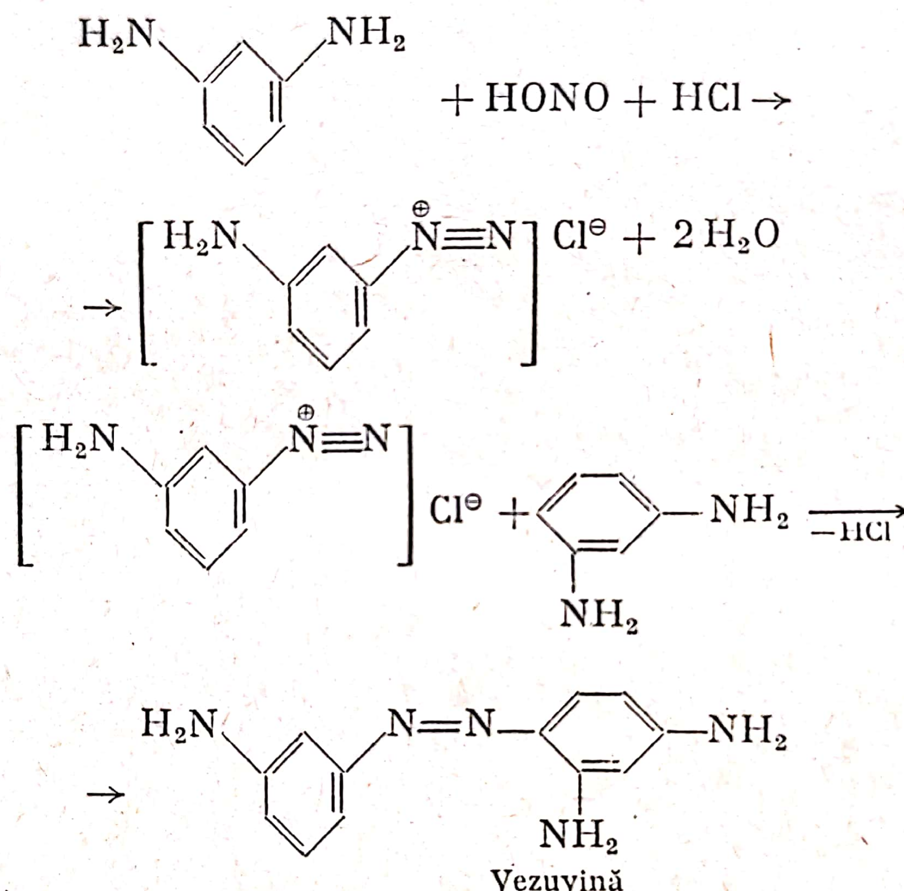
$$[C_6H_5—N^{\oplus}\equiv N]Cl^{\ominus} + H—C_6H_3(NH_2)—NH_2 \rightarrow C_6H_5—N=N—C_6H_3(NH_2)—NH_2$$

2,4-Diaminoazobenzen

Crisoidina este un colorant azoic bazic. Se prezintă sub formă de cristale galbene, cu p.t. 117,5°C.

Clorhidratul ei este o substanță cristalină neagră. Este greu solubilă în apă caldă, ușor solubilă în alcool, cloroform. Se întrebuințează la colorarea bumbacului, tratat în prealabil cu un mordant (tanin), precum și la colorarea lînii, pielii și hîrtiei.

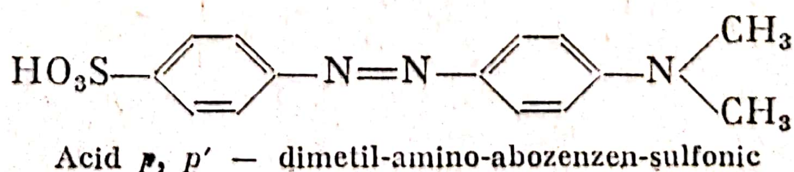
Vezuvina (brunul lui Bismarck), se prepară din *m*-fenilendiamină diazotată și cuplată cu o altă moleculă de *m*-fenilendiamină, conform ecuațiilor :



Vezuvină

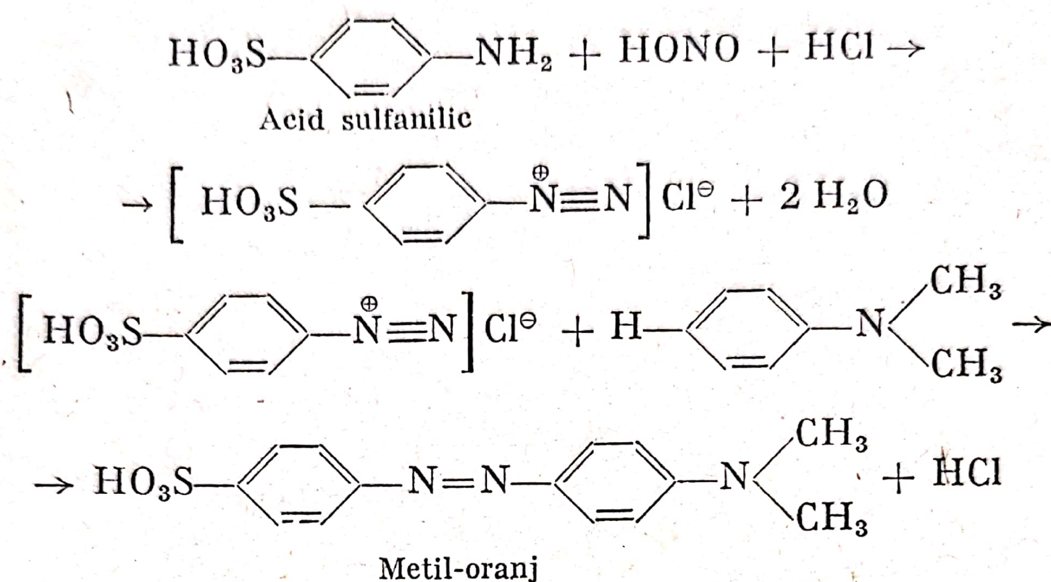
Vezuvina este o pulbere de culoare brună neagră solubilă în apă. Se întrebuințează pentru colorarea pielii și a bumbacului, tratat în prealabil cu tanin precum și la fabricarea cernelii brune de tipar. Vezuvina este un colorant azoic bazic.

Coloranți azoici acizi. Dintre coloranții azoici acizi, interes deosebit prezintă metil-oranjul, cunoscut sub numele de heliantină sau oranj III



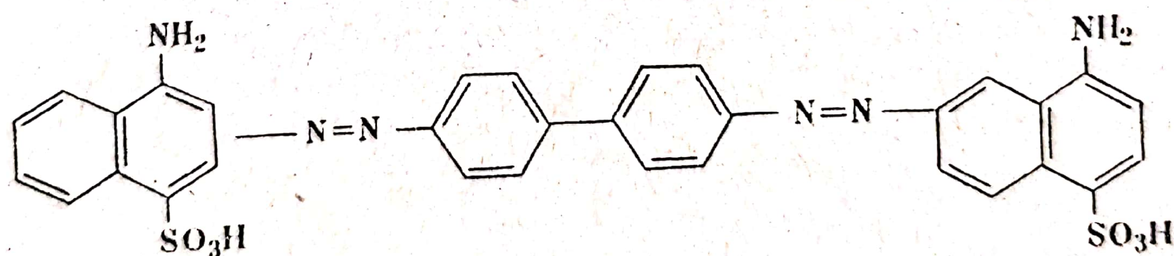
Acid *p*, *p'* — dimetil-amino-abozenzen-sulfonic

Se prepară prin diazotarea acidului sulfanilic şi apoi cuplarea sării de diazoniu rezultată cu dimetilanilină, conform ecuaţiilor:

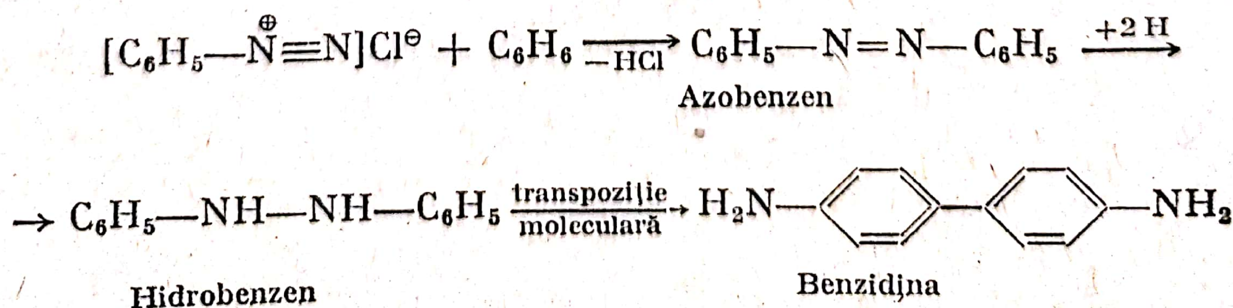


Metil-oranjul se întrebuinţează ca indicator la titrarea acizilor minerali şi a bazelor tari. În mediu acid este roşu, în mediu bazic este galben, iar în mediu neutru este portocaliu. Modificarea culorii de la roşu la galben se datoreşte trecerii de la forma azoică la cea chinoidică, sub influenţa mediului de reacţie (pH).

Coloranţii azoici substantivi au ca reprezentant mai important — roşul de Congo:



Se prepară prin diazotarea benzidinei şi apoi cuplarea ei cu acid antranilic:



$$H_2N-C_6H_4-C_6H_4-NH_2 + 2\,HONO + 2\,HCl \xrightarrow[-H_2O]{}$$

$$\rightarrow Cl^{\ominus}[N{\equiv}N^{\oplus}-C_6H_4-C_6H_4-N^{\oplus}{\equiv}NCl^{\ominus}$$

$$Cl^{\ominus}\left[N{\equiv}N^{\oplus}-C_6H_4-C_6H_4-\overset{\ominus}{N}{\equiv}N\right]Cl^{-} + 2\ C_{10}H_6(NH_2)(SO_3H) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (NH_2)(SO_3H)C_{10}H_5-N{=}N-C_6H_4-C_6H_4-N{=}N-C_{10}H_5(NH_2)(SO_3H) + 2\,HCl$$

Roșul de Congo se întrebuințează la colorarea bumbacului și ca indicator, deoarece în mediu acid virează în albastru.

4.1.2. Coloranți trifenil metanici

Există două categorii de substanțe colorante din clasa trifenil-metanului: bazice și acide. Dintre cele bazice, se citează:

a) Verdele malachit, care se obține prin condensarea benzaldehidei cu două molecule de dimetilanilină:

$$(H_3C)_2N-C_6H_4-\text{(H)} + \underset{\substack{|\\C_6H_5}}{\overset{\text{(O)}}{\overset{\|}{C}}-H} + \text{(H)}-C_6H_4-N(CH_3)_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow (H_3C)_2N-C_6H_4-\underset{\substack{|\\C_6H_5}}{CH}-C_6H_4-N(CH_3)_2 \rightarrow$$

Leucobaza verdelui malachit (incoloră)

$\xrightarrow{O_2\ (aer)}$ $(H_3C)_2N{-}C_6H_4{-}C(OH)(C_6H_5){-}C_6H_4{-}N(CH_3)_2$ $\xrightarrow[-H_2O]{HCl}$

Pseudobaza verdelui malachit (incoloră)

$\rightarrow \left[(H_3C)_2N{=}C_6H_4{=}C(C_6H_5){-}C_6H_4{-}N(CH_3)_2\right]^{\oplus} Cl^{\ominus}$

Verde malachit

Verdele malachit se întrebuințează la colorarea bumbacului, la care se adaugă ca mordant tanin, și la colorarea mătăsii, în verde închis.

b) Fucsina se prezintă sub formă de cristale roșii cu luciu metalic verzui, colorant direct pentru lînă, mătase, piele, pentru bumbac se folosește ca mordant tanin. Se obține prin oxidarea unui amestec de părți egale de anilină, *o*-toluidină și *p*-toluidină cu nitrobenzen în prezența HCl :

$H_2N{-}C_6H_5 + H{-}CH_2{-}C_6H_4{-}NH_2 + C_6H_4(CH_3){-}NH_2 \xrightarrow[-3\ H_2O]{+3\ O\ +\ HCl}$

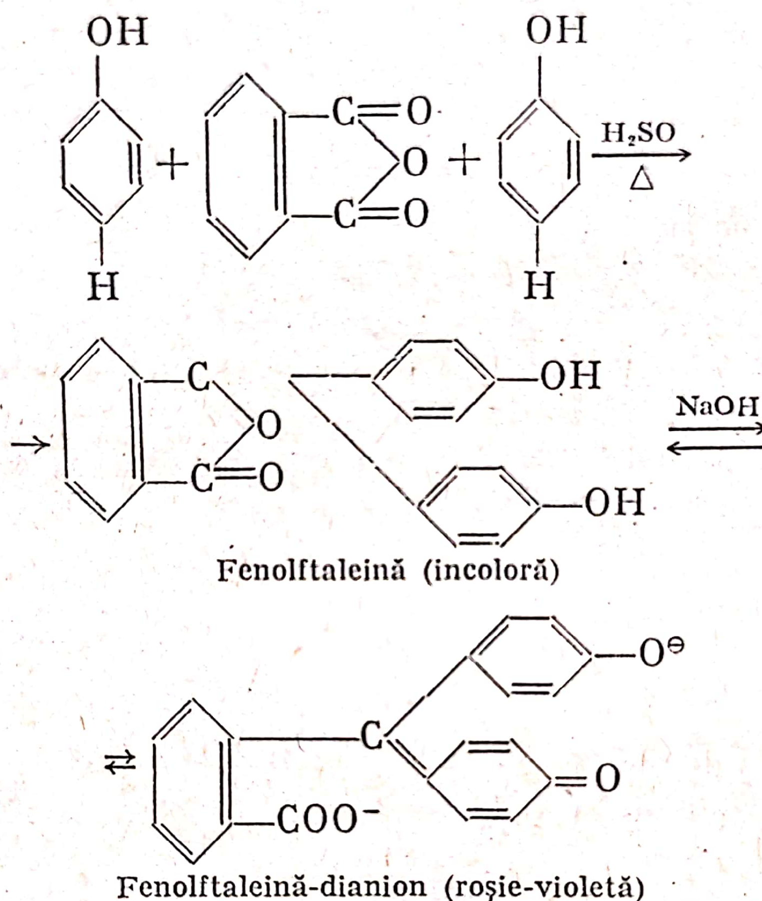
$\rightarrow \left[H_2N{-}C_6H_4{-}C^{+}(C_6H_4{-}NH_2){-}C_6H_3(CH_3){-}NH_2\right] Cl^{-}$

Dintre coloranții azoici acizi se menționează ftaleinele. Ele se obțin prin condensarea anhidridei ftalice cu fenoli.

Reprezentantul important este fenolftaleina.

Fenolftaleina este un indicator incolor în soluţie neutră şi acidă, dar colorat intens în roşu în soluţie bazică.

Colorarea fenolftaleinei în soluţie bazică se datoreşte faptului că molecula cedează doi protoni bazei, transformîndu-se astfel într-un dianion în care unul din inelele benzenice are o structură asemănătoare chinonei :



Fenolftaleină (incoloră)

Fenolftaleină-dianion (roşie-violetă)

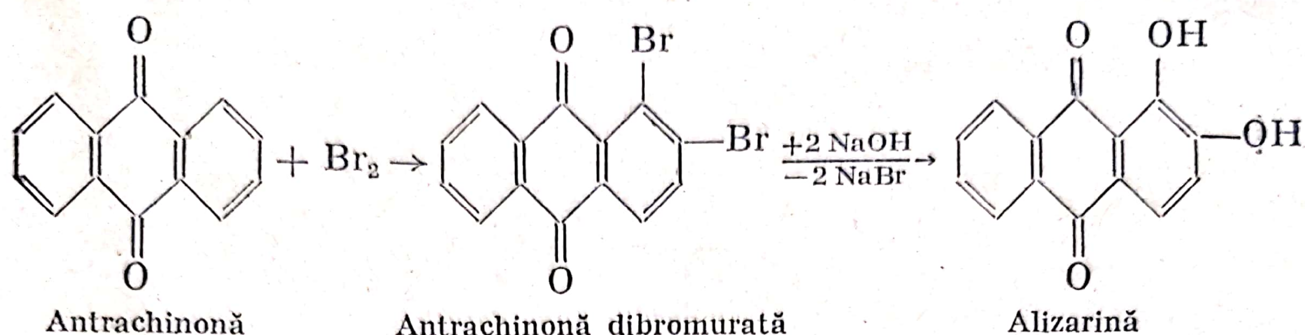
4.1.3. Coloranţi antrachinonici

Coloranţii din această clasă sînt derivaţi de antrachinonă. Unul dintre cei mai importanţi este 1,2-dihidroxiantrachinona, numită alizarină.

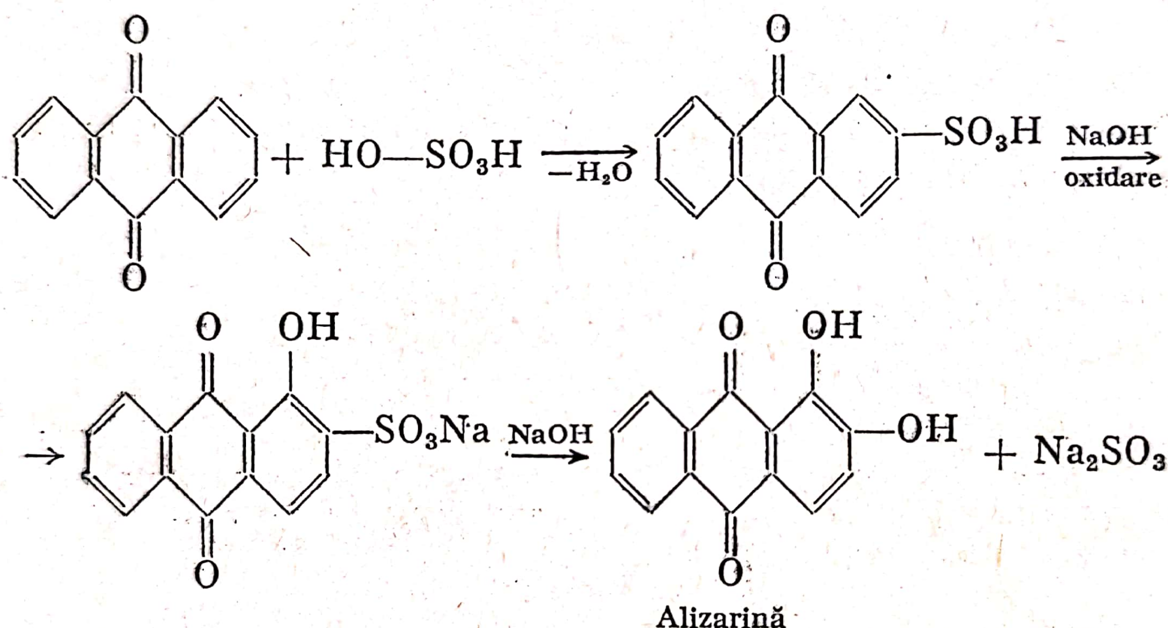
Alizarina se găseşte în natură sub formă de glucozide, în rădăcinile de roibă sau garanţă.

Alizarina este primul colorant natural care a fost obţinut prin sinteză (de către Graebe şi Lieberman în anul 1868).

Sinteza alizarinei a fost realizată prin bromurarea antrachinonei şi topirea produsului bromurat în prezenţa NaOH :



În prezent alizarina se obţine prin tratarea antrachinonei cu H_2SO_4 rezultînd acidul antrachinon-2-sulfonic care apoi prin topire alcalină cu NaOH în prezenţa oxigenului din aer, formează alizarina.

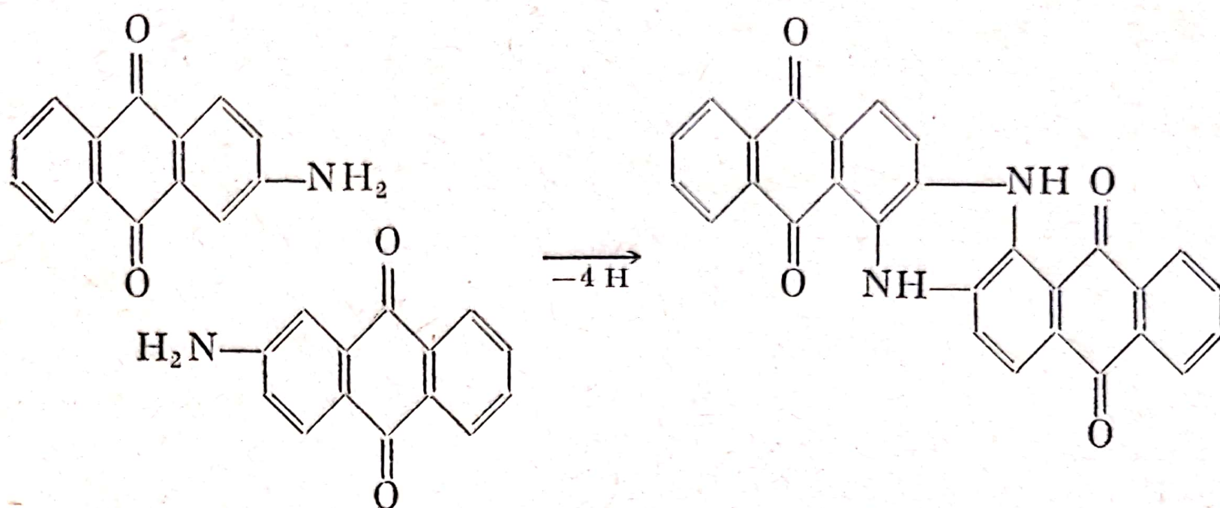


Alizarina este o substanţă cristalizată, de culoare roşie-portocalie, greu solubilă în apă, dar uşor solubilă în soluţii diluate de hidroxizi alcalini. Se topeşte la 290°C.

Alizarina dă cu mordanţii de aluminiu o coloraţie roşie-închisă, cu cei de fier o coloraţie neagră-violetă, iar cu cei de crom, violet-brună. Este un colorant cu care se vopsesc bumbacul, lîna şi mătasea. Culorile obţinute sînt frumoase şi rezistente.

4.1.4. Coloranţi indantrenici

Reprezentantul cel mai important al acestei clase de coloranţi este albastrul de indantren (indantrenul). Acest colorant a fost obţinut de R. Bohn prin încălzirea β-aminoantrachinonei cu KOH:

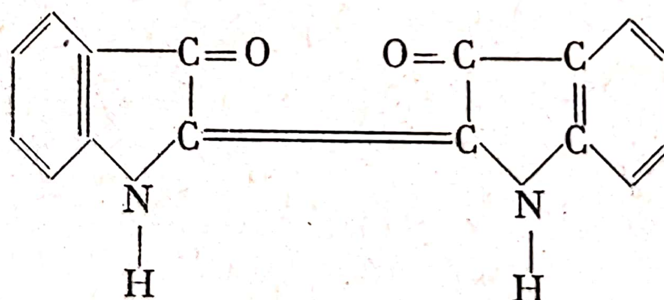


Albastru de indantren · Albastru de indantren

Se prezintă ca o pulbere neagră, insolubilă în apă şi în cei mai mulţi solvenţi. Ca şi ceilalţi coloranţi din clasa indantrenului este rezistent la lumină şi căldură.

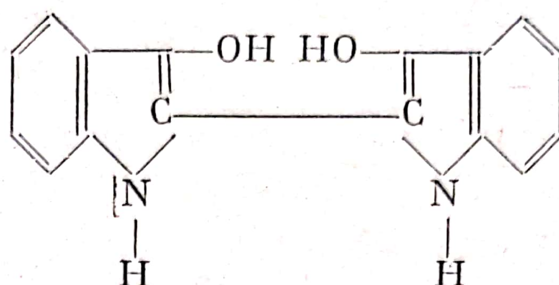
4.1.5. **Coloranţi heterociclici**

Coloranţii din această grupă se caracterizează prin faptul că molecula posedă ca unitate structurală un heterociclu şi diferite grupări auxocrome grefate. Un reprezentant al acestei clase de coloranţi este indigoul, care are formula de structură :



Pînă la sfîrşitul secolului al XIX-lea indigoul se obţinea din Indigofera tinctoria, un arbust care creşte în India, R.A.U., R. P. China.

Astăzi, aproape întreaga cantitate de indigo folosită se obţine sintetic din acid antranilic şi acid cloracetic. Indigoul este o substanţă solidă, de culoare albastră închis. În stare topită este roşie. Nu se dizolvă în apă, alcool, eter. Se dizolvă în nitrobenzen şi anilină. Prin reducere energică cu hidrogen trece în dihidroindigou combinaţie care stă la baza utilizării indigoului drept colorant :



Se întrebuinţează pentru colorarea fibrelor de bumbac şi în special pentru fibrele sintetice, cum este melana.

Fixarea coloranţilor pe fibrele textile. Modul în care moleculele colorantului se leagă de fibra textilă depinde de natura fibrei şi de natura colorantului.

Fibrele animale, cum sînt lîna şi mătasea, sînt formate din proteine, adică din catene polipeptidice lungi, purtînd din loc în loc grupe bazice, de exemplu grupe NH_2 şi grupe acide (sub formă de SO^- sau COO^-, care însă se transformă, în soluţie acidă, în grupe SO_3H sau COOH). Coloranţii bazici, cum sînt: vezuvina, galbenul de anilină, crisoidina vopsesc lîna sau mătasea formînd săruri cu grupele acide ale fibrei. Coloranţii acizi se fixează de grupele bazice ale fibrei.

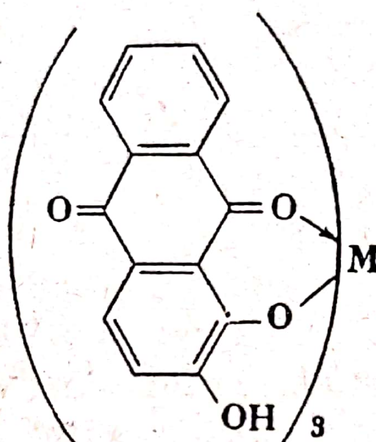
Fibrele vegetale, atît naturale (bumbac, in) cît şi artificiale (mătase viscoză), nu conţin nici grupe acide şi nici grupe bazice. În acest caz, fixarea colorantului pe fibră are loc prin formarea de legături slabe (de cele mai multe ori legături de hidrogen), între colorant şi fibră. Pentru a vopsi asemenea fibre, moleculele colorantului trebuie să aibă o formă alungită, astfel încît să poată avea două sau mai multe puncte de contact cu macromoleculele de celuloză. Coloranţii de acest fel se numesc substantivi (coloranţi direcţi), aceştia nu se fixează în întregime pe fibră (cum este cazul la fibrele animale); ci rămîn în parte în soluţie (stabilindu-se un echilibru între colorantul fixat şi cel din soluţie). Soluţia se utilizează pentru o nouă vopsire, după ce se completează concentraţia cu un nou adaos de colorant.

Fibrele sintetice, cum este melana nu sînt nici bazice, nici acide şi nu dau legături de hidrogen sau dau, dar sînt prea slabe.

Pentru astfel de fibre se folosesc coloranţi speciali, de obicei neutri. Aceştia colorează fibra nu prin fixare la suprafaţă ci chiar prin dizolvare în substanţa ei.

Se numesc coloranţi de mordanţi acei coloranţi care formează cu ioni metalici (Cu^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}) complecşi insolubili, frumos coloraţi şi mai rezistenţi la lumină şi spălare decît colorantul însuşi. Pentru a putea forma complecşi, molecula colorantului trebuie să posede o grupă OH fenolică într-o poziţie favorabilă faţă de o grupă CO sau COOH.

Ca exemplu se menţionează alizarina. Pentru vopsirea cu alizarină, se îmbibă întîi fibra cu săruri solubile de Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+} şi apoi se tratează cu o soluţie de alizarină în hidroxid de sodiu. Se formează $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ sau $Cr(OH)_3$ (mordanţi), care dau apoi cu colorantul combinaţii complexe în care metalul trivalent, M, formează inele heterociclice:



Coloranţii de cadă sînt substanţe complet insolubile în apă şi în orice alt solvent. Dintre aceştia se menţionează indigoul şi indantrenul. Aceste substanţe reduse în soluţie alcalină dau fenoxid solubil („sodă“), care se poate fixa pe fibră. Îndată ce fibra este scoasă din baie, forma redusă începe să se oxideze cu oxigenul din aer şi dă colorantul insolubil.

La alegerea colorantului pentru vopsirea unei fibre trebuie să se ţină seama de rezistenţa acesteia faţă de soluţia utilizată. Fibrele animale, de pildă, sînt rezistente la acizi, dar sînt degradate de baze. De aceea, pentru vopsirea lînii şi mătăsii se folosesc procedee în soluţie acidă. Fibrele vegetale, care sînt mai rezistente la baze, se pot vopsi şi în soluţie alcalină, de exemplu cu coloranţi de cadă.

5. MECANISME DE REACŢIE

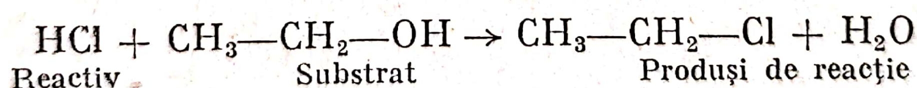
O reacţie chimică — la nivel molecular — reprezintă un proces în care două molecule se ciocnesc, astfel încît se rup una sau mai multe legături şi se formează una sau mai multe legături noi şi deci, molecule noi. Succesiunea şi desfăşurarea în timp a proceselor de rupere şi formare a legăturilor sînt esenţiale pentru înţelegerea reacţiilor. Ele se produc în etape separate, discrete; se pot suprapune în sensul că noua legătură începe să se formeze înainte ca vechea legătură să se fi rupt complet; sau se pot produce simultan; noua legătură formîndu-se în acelaşi timp cu scindarea celeilalte. Ultimul proces se numeşte reacţie concertată sau sincronă.

Desfăşurarea detaliată a unei reacţii globale, secvenţa etapelor şi deplasările electronilor, formarea şi ruperea legăturilor, cum şi desfăşurarea în timp — reprezintă mecanismul reacţiei.

Clasificarea reacţiilor organice scoate în evidenţă schimbările care se produc în legăturile atomilor de carbon de la centrul de reacţie.

Se deosebesc trei tipuri mari de reacţii: substituţie, adiţie şi eliminare.

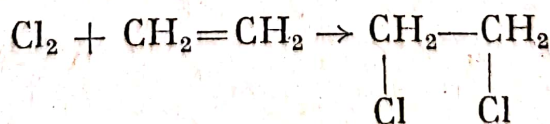
Într-o reacţie de substituţie, un atom sau o grupare ataşată la un atom de carbon este înlăturată şi locul ei este luat de altă grupare. În acest caz nu se produce nici o modificare a gradului de nesaturare al carbonului care reacţionează:



$$HCl + CH_3{-}CH_2{-}OH \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}Cl + H_2O$$

Reactiv — Substrat — Produşi de reacţie

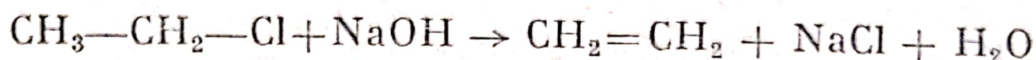
O reacţie de adiţie reprezintă o mărire a numărului de grupări legate la atomul de carbon. Creşte gradul de saturare:



$$Cl_2 + CH_2{=}CH_2 \rightarrow CH_2Cl{-}CH_2Cl$$

În reacţia de adiţie are loc decuplarea dubletului de electroni π (pi) cu modificarea stării de hibridizare a celor doi atomi de carbon de la sp^2 la sp^3 urmată de legarea lor de atomi proveniţi din reactanţi.

O reacţie de eliminare implică o reducere a numărului de grupări legate la atomul de carbon. Creşte gradul de nesaturare:



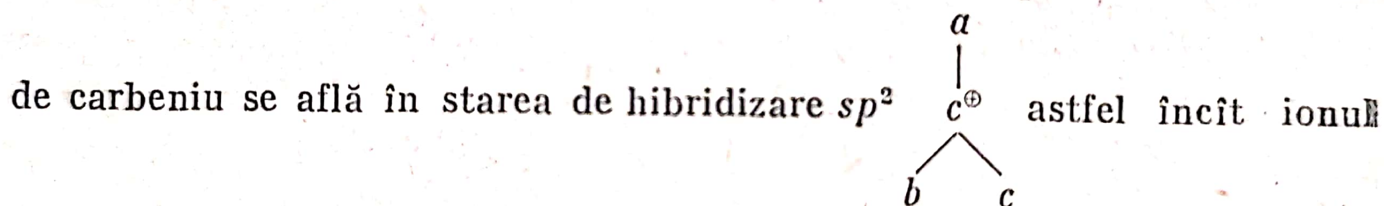
$$CH_3—CH_2—Cl + NaOH \rightarrow CH_2{=}CH_2 + NaCl + H_2O$$

Reacţia acid-bază (transfer de protoni) poate fi considerată ca al patrulea tip, cu toate că nu produce modificări fundamentale în structura substratului.

Transpoziţiile moleculare formează o categorie distinctă. Acestea sînt reacţii în care se rearanjează scheletul de atomi de carbon al moleculei.

Multe reacţii organice implică formarea unor intermediari tranzitorii, care joacă un rol fundamental în procesele globale. Aceşti intermediari se pot forma prin atacul diferiţilor reactanţi asupra substratului, prin disocierea compuşilor organici sau prin promovarea moleculelor în stări excitate prin absorbţia luminii sau interacţiunea cu radiaţiile α, β şi γ.

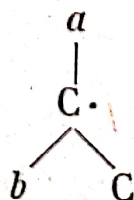
Iată cîteva exemple de intermediari. Ionii carbeniu sînt cationi ai atomului de carbon. Atomul de carbon cu sarcină pozitivă a ionului de carbeniu se află în starea de hibridizare sp^2



astfel încît ionul este plan. Ei pot fi consideraţi ca fragmente de molecule din care s-a eliminat, de la unul din atomii de carbon, o grupare împreună cu perechea de electroni care formează legătura.

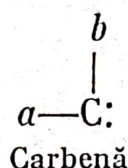
Carbanionii sînt anioni ai atomului de carbon $a, b, c \rangle C:^{\ominus}$. Se formează prin eliminarea uneia din grupările ataşate la un atom de carbon fără a elimina perechea de electroni de legătură. Ca şi aminele cu care sînt izoelectronici sînt neplani. Atomul de carbon cu sarcină negativă este hibridizat sp^3 piramidal.

Radicalii carbonului sînt formaţi din compuşi normali ai carbonului prin eliminarea unei grupări ataşate împreună cu unul din cei doi electroni ai legăturii. Radicalii sînt intermediari între carbanioni şi ionii de carbeniu. Se ştie că radicalul metil este plan şi prin analogie se consideră că toţi radicalii liberi au această configuraţie:



Carbenele sînt fragmente de molecule din care s-au eliminat două grupări atașate la atomul de carbon, împreună cu o singură pereche de electroni de legătură. Carbenele sînt compuși neutri divalenți ai carbonului, care au doar o existență tranzitorie.

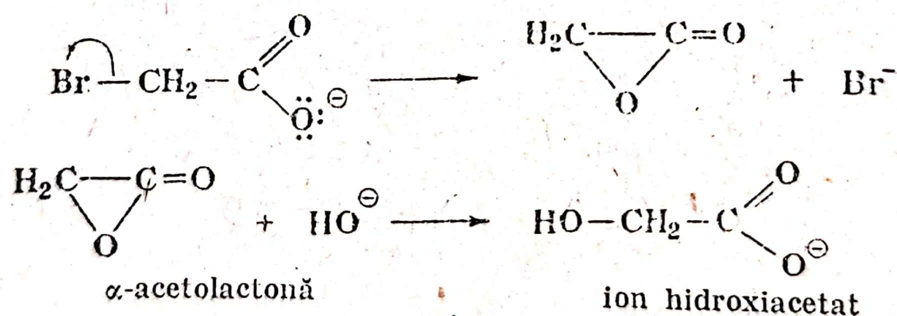
O caracteristică interesantă a structurii carbenelor este posibilitatea de a exista în două stări distincte, una în care spinii electronilor neparticipanți sînt împerecheați și una în care spinii sînt neîmperecheați :



Carbenă

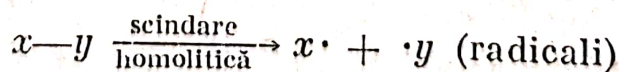
Stările excitate ale moleculelor sînt produse prin absorbția luminii. Lumina vizibilă și ultravioletă induc stări în care electronii ocupă orbitali de energie înaltă : Asemenea specii au o mare reactivitate și participă în reacțiile fotochimice ale compușilor organici.

Moleculele instabile se formează ca intermediari în anumite reacții. Asemenea molecule au o reactivitate mare și sînt transformate în produși mai stabili. Exemplu : Acizii α-halogenați suferă ușor reacții de substituție în soluții alcaline apoase. Produșii rezultați sînt α-hidroxiacizii. Studii amănunțite ale acestor reacții au arătat că ele nu se produc într-o singură etapă. Se formează mai întîi α-lactone foarte reactive ca intermediari tranzitorii :

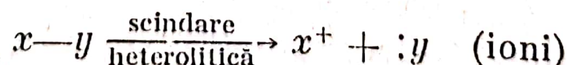


Legăturile covalente se rup în două moduri :

— homolitic (simetric) și heterolitic (asimetric)



$$x\text{—}y \xrightarrow[\text{homolitică}]{\text{scindare}} x\cdot + \cdot y \quad \text{(radicali)}$$



$$x\text{—}y \xrightarrow[\text{heterolitică}]{\text{scindare}} x^+ + :y \quad \text{(ioni)}$$

În scindarea homolitică rămîne cîte un electron la fiecare din atomii legați inițial, în scindarea heterolitică, legătura este ruptă astfel încît perechea de electroni rămîne unită și atașată doar la unul din cei doi

atomi legați inițial. În acest ultim proces se produce o separare de sarcini și se formează ioni; de aceea, reacțiile heterolitice sînt deseori numite și reacții ionice. Reacțiile homolitice produc radicali neutri și sînt numite și reacții radicalice — sau prin radicali liberi.

Întrucît reacțiile ionice implică specii cu sarcină, forțele electrostatice joacă un rol extrem de important. Atracția dintre sarcinile diferite și repulsia dintre sarcinile de același fel sînt principalele forțe care inițiază reacțiile ionice și determină desfășurarea lor.

Reactivii folosiți pot fi nucleofili și electrofili.

Agenții nucleofili au o pereche de electroni neparticipanți și acționînd ca centru de reacție, atacă un centru cu sarcină pozitivă sau cu deficit de electroni al unei molecule. Agenții electrofili, care au un deficit de electroni, atacă un centru cu sarcină negativă.

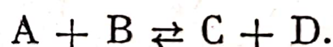
Reacțiile sînt numite nucleofile și electrofile după natura reactivului. Cele două clase de reactivi pot fi rezumate astfel:

Agent nucleofil = „negativ", bogat în electroni, anionid, donor de electroni, bază Lewis B: sau Nu. Agenți nucleofili uzuali: $HO^{\ominus}$, $RO^{\ominus}$ $RS^{\ominus}$,$—CN^{\ominus}$, $H_2\ddot{O}:$, $R—\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}H$, R_3N:

Agent electrofil = „pozitiv", deficit de electroni, cationid, acceptor de electroni, acid Lewis, E^+.

Agenți electrofili uzuali: $H^{\oplus}$, $Br^{\oplus}$, $NO_2^{\oplus}$, $AlCl_3$, BF_3.

Toate reacțiile sînt în principiu echilibre:



$$A + B \rightleftarrows C + D.$$

Concentrațiile în momentul atingerii echilibrului sînt exprimate prin ecuația constantei de echilibru K: $K = \frac{[C]\,[D]}{[A]\,[B]}$ $K > 1$ favorizează produșii la echilibru $K < 1$ favorizează reactanții la echilibru. O valoare foarte mare a lui K înseamnă o reacție care decurge practic total.

Energia unei reacții chimice este egală cu diferența de energie dintre suma energiilor materiilor prime și suma energiilor produșilor de reacție. Cea mai mare parte din această energie este de obicei diferența de energie dintre legăturile rupte și legăturile formate. Pentru ruperea legăturilor trebuie să se furnizeze energie (lui A și B), dar ea este apoi cedată din nou — în cantitate mai mare sau mai mică în funcție de energiile implicate în fiecare legătură — cînd se formează noile legături (în C și D). Dacă diferența de energie este negativă, adică se degajă energie în cursul reacției, reacția se numește exotermă.

În principiu, o astfel de reacție decurge spontan întrucît întregul sistem trece într-o stare mai stabilă, cu energie mai scăzută.

Energia degajată apare de obicei sub formă de căldură, extrem de mare în reacţia de combustie (ardere) a compuşilor organici cu oxigenul. O reacţie endotermă duce la produşi de reacţie mai puţin stabili decît reactanţii şi poate fi realizată doar consumînd energie în cursul reacţiei, adică prin consum de căldură.

Cunoaşterea echilibrului nu este suficientă pentru a spune dacă o reacţie va avea loc. Toate moleculele organice în prezenţa oxigenului sînt instabile formînd CO_2 şi H_2O şi totuşi ele nu se aprind spontan. Dacă ar face acest lucru toate organismele vii — deoarece sînt alcătuite din molecule organice — ar fi distruse instantaneu, chiar de către aerul pe care-l respirăm.

De fapt, majoritatea reacţiilor organice sînt lente, şi din fericire, combustia este una din cele mai lente, cel puţin la temperatura normală. Să considerăm o reacţie bimoleculară: $A + B \rightarrow C + D$.

O reacţie bimoleculară este reacţia care include două molecule de reactanţi. Deşi ciocnirile lui A cu B sînt o condiţie obligatorie pentru producerea reacţiei, nu toate ciocnirile dintre A şi B au ca rezultat reacţia.

Analiza modului în care viteza de reacţie creşte odată cu creşterea temperaturii demonstrează că reacţia se produce numai dacă ciocnirile au loc între moleculele de A şi B care au un conţinut energetic superior valorii medii.

Acest exces de energie necesar pentru reacţie se numeşte energie de activare.

Totuşi, chiar şi ciocnirile dintre molecule avînd conţinutul de energie necesar nu duc întotdeauna la reacţie. Ciocniri neeficace se produc dacă moleculele de A şi B se ciocnesc într-o orientare greşită sau dacă excesul de energie al moleculelor nu este corelat cu mişcările interne corespunzătoare ale moleculei.

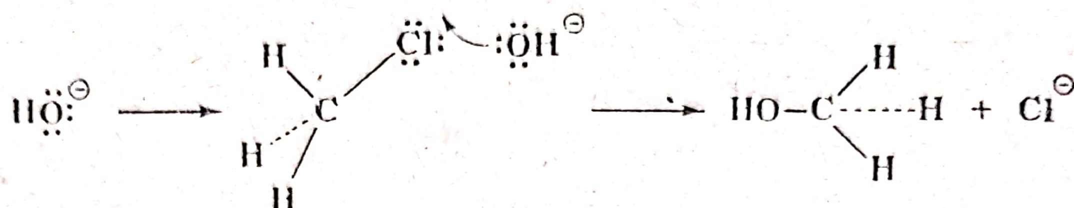
Probabilitatea ca o reacţie să aibă loc chiar la ciocnirea între molecule activate poate fi destul de mică în cazul în care condiţiile stereoelectronice ale reacţiei sînt stricte.

Factorul de probabilitate poate fi ilustrat într-un mod simplificat luînd în considerare o simplă reacţie de substituţie (nucleofilă):

$$HO^- + CH_3{-}Cl \rightarrow CH_3{-}OH + Cl^-$$

Deoarece ionul nucleofil de hidroxil se leagă de atomul de carbon, ciocnirea în care agentul nucleofil întîlneşte atomul de clor al clorurii de metil are o probabilitate redusă de a provoca reacţia.

De asemenea, repulsia reciprocă a perechilor de electroni ai clorului și hidroxidului tinde să împiedice orice contact între ei:



Dacă excesul de energie (energie de activare) a moleculei de clorură de metil constă în vibrațiile interne care alungesc legătura C—Cl reacția va fi favorizată. Pe de altă parte, dacă excesul de energie rezidă în mișcările de alungire a legăturilor C—H, reacția de substituție nu va fi favorizată.

Numărul de ciocniri este proporțional cu concentrațiile reactanților și este, de asemenea, dependent de temperatură mărindu-se odată cu creșterea temperaturii, deoarece aceasta mărește mișcarea moleculară și astfel frecvența de ciocnire. Este foarte obișnuit ca vitezele reacțiilor organice să se dubleze la fiecare creștere cu 10—15°C a temperaturii.

Dependența de concentrație se exprimă prin ecuația: $v = K[A][B]$, în care K este constantă specifică de viteza la temperatura T.

Astfel, viteza este proporțională cu concentrația fiecărei specii care participă la atingerea stării de tranziție. Starea de tranziție este un complex molecular în care sînt forțați să se găsească A și B după ce au plătit prețul (în monedă de energie) necesar reacției și sînt pregătiți să se transforme în produși de reacție. Cinetica unei reacții se referă la viteza sa și se ocupă doar de diferența de energie dintre reactanți și starea de tranziție.

Termodinamica reprezintă starea de echilibru și se ocupă doar de diferența de energie dintre reactanți și produși de reacție care determină constanta de echilibru și arată dacă reacția este exotermă sau endotermă.

Un singur mecanism se poate aplica la un întreg grup de reacții, care sînt identice din punctul de vedere al modificării centrului de reacție, dar care diferă printr-o serie de particularități, dintre care cele mai importante sînt:

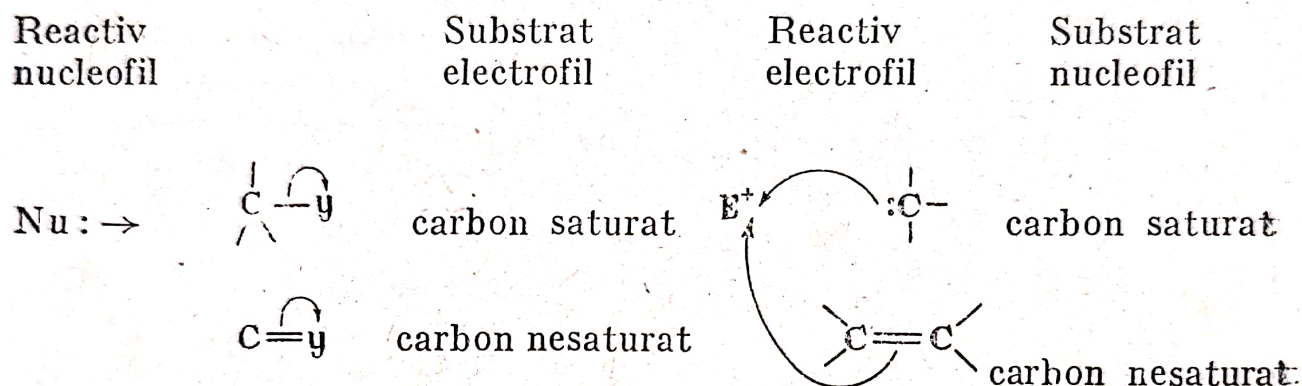
— agentul nucleofil sau electrofil ales ca reactiv;
— natura grupărilor învecinate cu centrul de reacție din substrat;
— natura solventului.

Dependența vitezei de reacție în funcție de concentrațiile reactantului se numește ordin de reacție. Într-o reacție de ordinul întîi, viteza variază doar cu concentrația unui singur reactant, într-o reacție de ordinul doi, viteza este proporțională cu concentrațiile a doi reactanți.

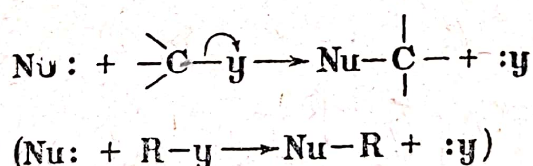
Cînd cinetica experimentală prezintă aceste dependențe simple, se poate deduce, de obicei în mod corect, că, la nivel molecular, doar o moleculă trece în starea de tranziție într-o reacție de ordinul întîi, că două molecule se combină pentru a forma starea de tranziție într-o reacție de ordinul doi.

Aceste deducții privind participarea moleculară se numesc molecularitatea reacției.

Toate reacțiile organice în ansamblu pot fi considerate din punctul de vedere al reactivului, ca nucleofile sau electrofile, iar substratul format din scheletul de atomi de carbon jucînd rolul invers:



Săgețile curbe servesc doar să se indice poziția în care se deplasează în final electronii. Substituția nucleofilă la atomul de carbon saturat:

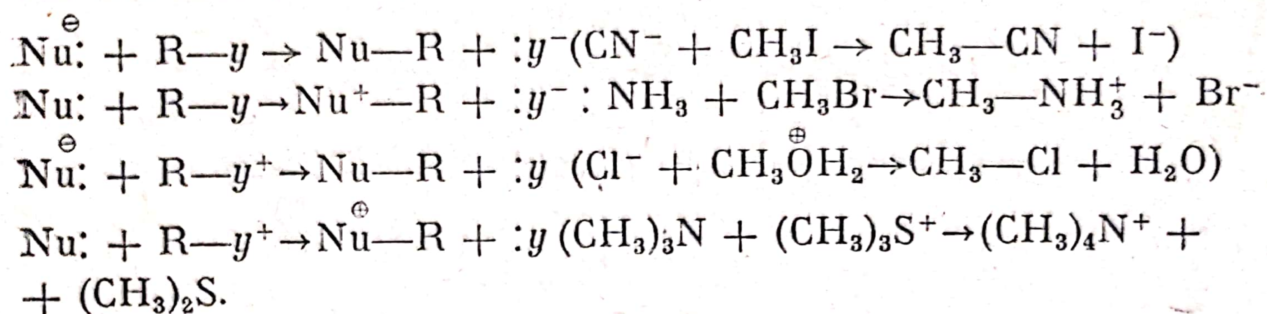


(Nu: + R—y ⟶ Nu—R + :y)

Reacția este simplă, constînd din atacul unui agent nucleofil (Nu :) la atomul de carbon saturat care conține un substituent *y* care poate fi dislocuit de agent nucleofil. Substituentul dislocuit se numește grupare fugace (—*y*). În reacția globală, legătura C—*y* este astfel ruptă încît perechea de electroni care formează legătura să rămînă atașată la *y*, și deci acesta pleacă sub forma : *y*.

Agentul nucleofil Nu :, care posedă o pereche neparticipantă de electroni, folosește acești electroni pentru a forma o nouă legătură cu atomul de carbon. Agentul nucleofil care atacă și gruparea fugace posedă același caracter general: fie că sînt anioni, fie molecule neutre, ei conțin o pereche neparticipantă de electroni. Sînt deci posibile patru

tipuri de distribuție de sarcini, în funcție de faptul că dacă sînt anioni sau molecule neutre:



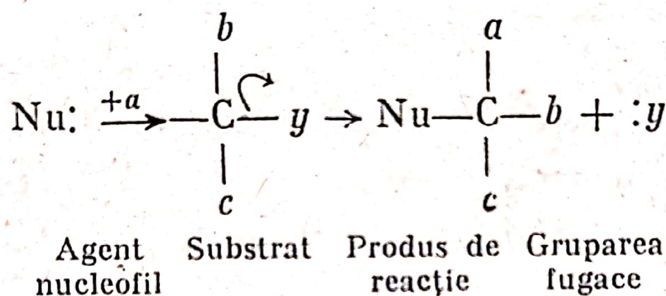
$$\overset{\ominus}{Nu}: + R—y \rightarrow Nu—R + :y^- (CN^- + CH_3I \rightarrow CH_3—CN + I^-)$$

$$Nu: + R—y \rightarrow Nu^+—R + :y^- : NH_3 + CH_3Br \rightarrow CH_3—NH_3^+ + Br^-$$

$$\overset{\ominus}{Nu}: + R—y^+ \rightarrow Nu—R + :y \; (Cl^- + CH_3\overset{\oplus}{O}H_2 \rightarrow CH_3—Cl + H_2O)$$

$$Nu: + R—y^+ \rightarrow \overset{\oplus}{Nu}—R + :y \; (CH_3)_3N + (CH_3)_3S^+ \rightarrow (CH_3)_4N^+ + (CH_3)_2S.$$

Cei mai importanți agenți nucleofili sînt anionii, singurii importanți din grupul celor neutri fiind aminele:



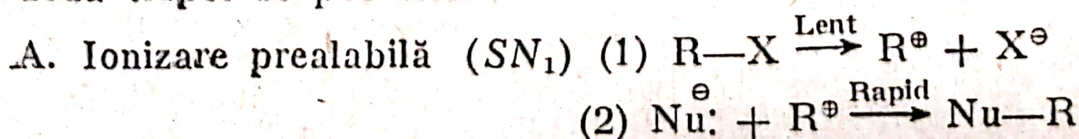
Într-o substituție nucleofilă se produc două modificări: ruperea vechii legături și formarea unei noi legături. Principalele diferențe, din punctul de vedere al mecanismului, sînt legate de momentul producerii celor două procese. Se pot imagina trei posibilități:

1) O reacție în două trepte: a) ruperea legăturii vechi și b) formarea noii legături.

2) O reacție în două trepte: a) formarea noii legături și b) ruperea vechii legături.

3) O reacție într-o singură treaptă, în care formarea noii legături și ruperea vechii legături sînt simultane sau concertate.

În substituțiile nucleofile la atomii de carbon saturați au fost observate ambele mecanisme: 1 și 3. În mecanismul 1, prima treaptă, care este totodată determinată de viteză, este ruperea legăturii fugace, atomul de carbon de la centrul de reacție rămînînd ca ion de carbeniu. Aceasta este de fapt o reacție de ionizare și se realizează frecvent prin încălzirea compusului într-un solvent corespunzător. În a doua treaptă ionul de carbeniu cu energie mare este atacat de un agent nucleofil, formînd a doua legătură. În multe asemenea reacții, agentul nucleofil este chiar molecula de solvent (H_2O, ROH, RCOOH), în care caz reacția de substituție se numește solvoliză. Reacțiile care au loc în cele două trepte se pot scrie:



A. Ionizare prealabilă (SN_1) (1) $R—X \xrightarrow{\text{Lent}} R^{\oplus} + X^{\ominus}$

(2) $\overset{\ominus}{Nu}: + R^{\oplus} \xrightarrow{\text{Rapid}} Nu—R$

B. Substituția într-o (SN_2) singură treaptă (3) $\overset{\ominus}{Nu:} + R—X \rightarrow [Nu\ldots R\ldots X]^{\ominus} \rightarrow$

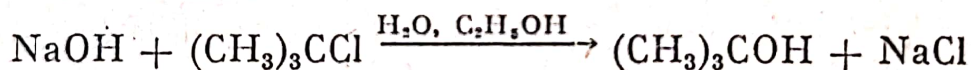
Starea de tranziție

$\rightarrow Nu—R + X^{\ominus}$

Viteza acestor reacții de ionizare depinde de stabilitatea fragmentelor formate — ionul de carbeniu și gruparea fugace — cît și de puterea de ionizare a solventului, care trebuie să stabilizeze prin solvatare fragmentele formate.

În acest mecanism, ionizarea este treapta care implică starea de tranziție bogată în energie și este deci determinată de viteză. Captarea agentului nucleofil de către ionul de carbeniu bogat în energie, astfel format, este un proces rapid, ușor, cu o energie de activare scăzută. Consecința acestei ionizări în prima fază este faptul că viteza de reacție va fi influențată doar de concentrația substratului care se ionizează. De aceea, viteza va fi independentă de concentrația agentului nucleofil.

Reacțiile solvolitice ale halogenurilor terțiare nu sînt de obicei accelerate prin adiția agenților nucleofili tari. De exemplu, viteza de hidroliză a clorurii de *t*-butil nu este mărită prin adiția de NaOH, deși acești ioni hidroxil se consumă în reacție. Deoarece viteza de reacție depinde doar de concentrația unui reactant, halogenura, ea se supune legii de viteză de ordinul întîi:



$$NaOH + (CH_3)_3CCl \xrightarrow{H_2O,\ C_2H_5OH} (CH_3)_3COH + NaCl$$

$$\text{Viteza} = K[(CH_3)_3CCl]$$

Numele care s-a dat acestui mecanism în două trepte este S_N^1, care înseamnă substituție, nucleofilă, unimoleculară.

În mecanismul 3, într-o singură etapă, agentul nucleofil se apropie de atomul de carbon pozitiv al substratului, îndepărtînd simultan gruparea fugace. Așadar, în starea de tranziție se combină și agentul nucleofil și substratul, energia de activare fiind dependentă de reactivitatea ambilor reactanți. Viteza de reacție va fi dependentă de concentrațiile ambilor reactanți.

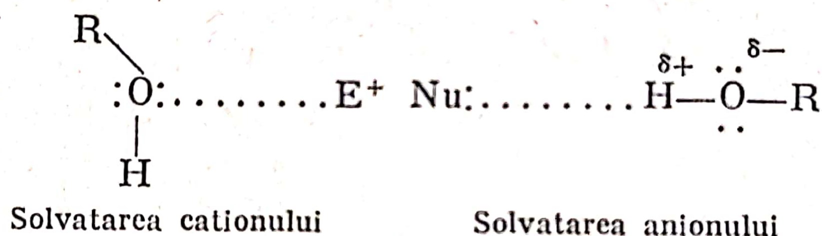
Comportarea cinetică a halogenurilor primare este foarte diferită de cea a halogenurilor terțiare. Clorura de etil, de exemplu, nu hidrolizează cu o viteză apreciabilă în soluție neutră. Totuși, dacă se adaugă NaOH, reacția are loc cu o viteză proporțională cu concentrația halogenurii și a bazei:

$$NaOH + CH_3 — CH_2Cl \rightarrow CH_3 — CH_2OH + NaCl$$

$$\text{viteza} = K[CH_3 — CH_2Cl]\,[NaOH]$$

O asemenea lege de viteză este de ordinul doi într-o singură treaptă. Procesul se numeşte mecanism S_N^2 (substituţie, nucleofilă, bimoleculară). Deseori, natura mediului în care se conduce o reacţie are influenţă marcată asupra vitezei de reacţie. Efectele de mediu cele mai accentuate pot fi anticipate luînd în considerare dacă în treapta determinată de viteză a reacţiei se formează sau se distrug ioni sau că nu se produce nici una din aceste posibilităţi.

Solvenţii ionizanţi buni sînt cei în care ionii sînt stabilizaţi prin solvatare. Solvenţii cei mai polari, cu constantă dielectrică mare, au capacitate de ionizare mai bună. Reacţiile în care ionii se unesc formînd molecule neutre decurg în practică mai lent în solvenţi ionizanţi, decît în cei nepolari. Cele două tipuri deosebit de importante de solvatare sînt solvatarea speciilor cu deficit de electroni (respectiv cationii) prin coordinare cu perechile de electroni neparticipanţi ai solventului şi solvatarea anionilor (sau a atomilor cu exces de electroni) prin legături de hidrogen :



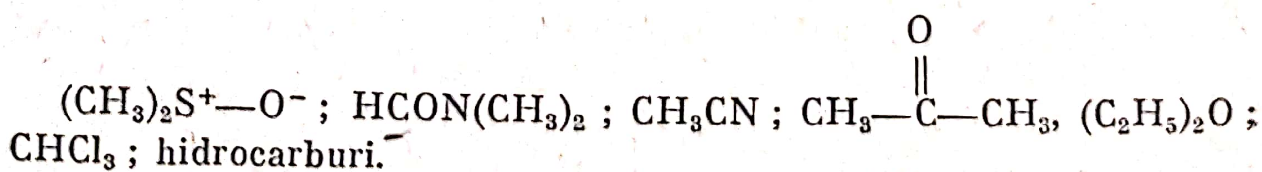
Solvatarea cationului   Solvatarea anionului

Legăturile de hidrogen cu solventul joacă un rol important în reacţiile de substituţie, datorită stabilizării agenţilor nucleofili. Cînd un agent nucleofil reacţionează, o parte din energia necesară pentru a atinge starea de tranziţie trebuie folosită la ruperea unor asemenea legături de hidrogen şi de aceea solvenţii care nu pot forma legături de hidrogen cu agenţii nucleofili vor favoriza viteze mai mari deseori de mii de ori mai rapide.

Solvenţii care formează legături de hidrogen se numesc protici, iar cei care nu conţin proton pentru a forma legături de hidrogen se numesc aprotici.

Dintre solvenţii polari uzuali amintim : H_2O, HCOOH, CH_3—OH ROH, CH_3COOH.

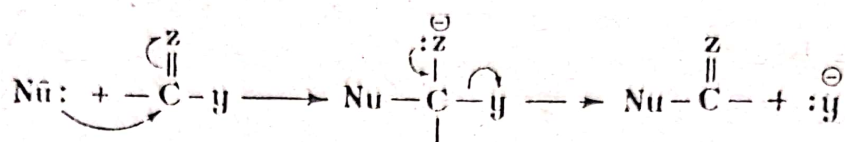
Solvenţii aprotici mai des întîlniţi în reacţii sînt:



$(CH_3)_2S^+—O^-$; $HCON(CH_3)_2$; CH_3CN ; $CH_3—C(=O)—CH_3$, $(C_2H_5)_2O$; $CHCl_3$; hidrocarburi.

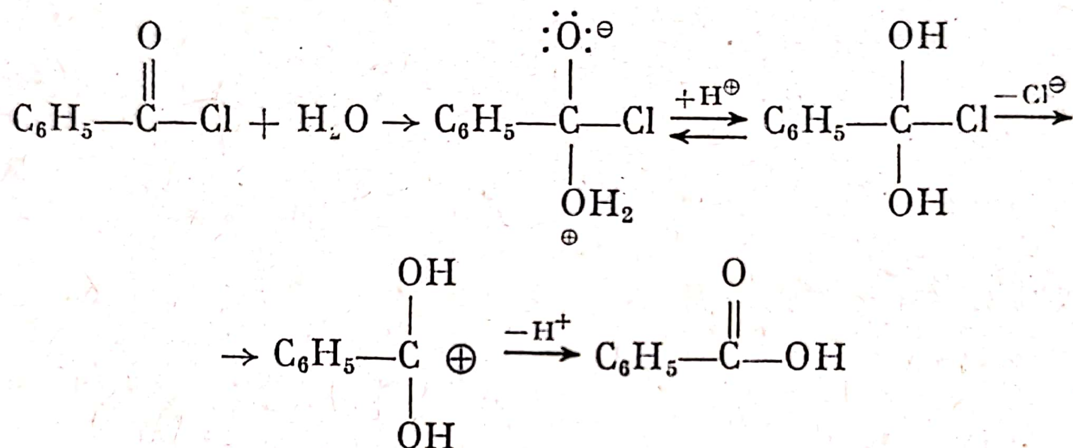
Reacţiile S_{N2} sînt favorizate în special de solvenţi aprotici.

Substituţia nucleofilă la un atom de carbon nesaturat este o reacţie în două trepte :

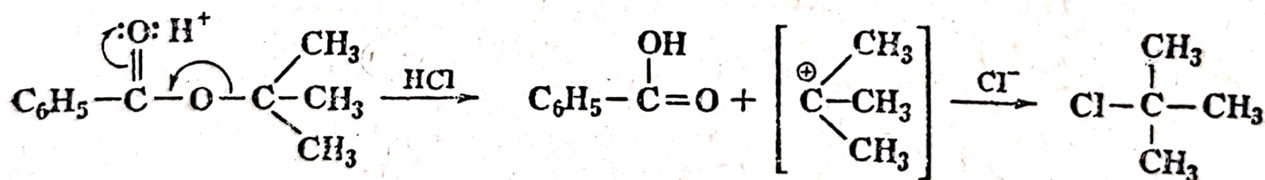


z = un heteroatom, de ex. O, N sau S.

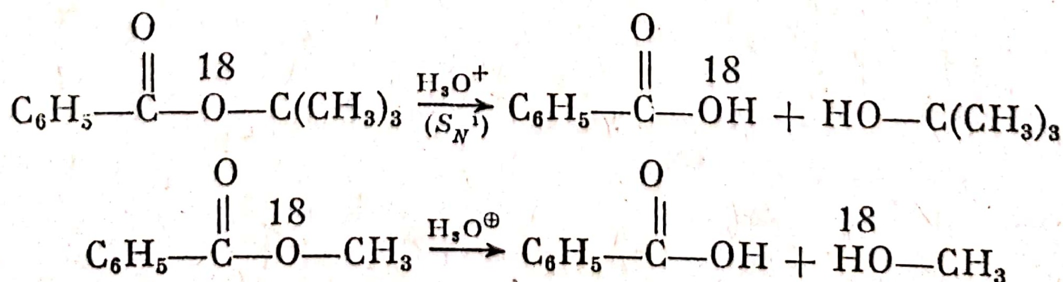
Mecanismul de hidroliză a clorurilor acide este tipic. Prima etapă, adiţia nucleofilă la o grupare carbonil polarizată, este urmată de eliminarea HCl :



Esterii se pot transforma într-un acid şi printr-o reacţie S_N1, în care esterul protonat devine gruparea fugace. Aceasta se petrece de obicei la esterii alcoolilor terţiari :

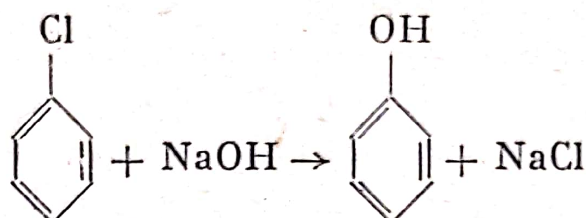


Mecanismul S_{N1} decurge printr-o scindare alchil-oxigen, iar hidroliza normală prin scindare acil-oxigen. Diferenţa dintre cele două mecanisme a fost demonstrată folosind izotopul oxigen (^{18}O) ca trasor : după tipul mecanismului, dacă esterul are (^{18}O) iniţial în restul de alcool, trasorul se protejează după hidroliză fie în acid, fie în alcool :

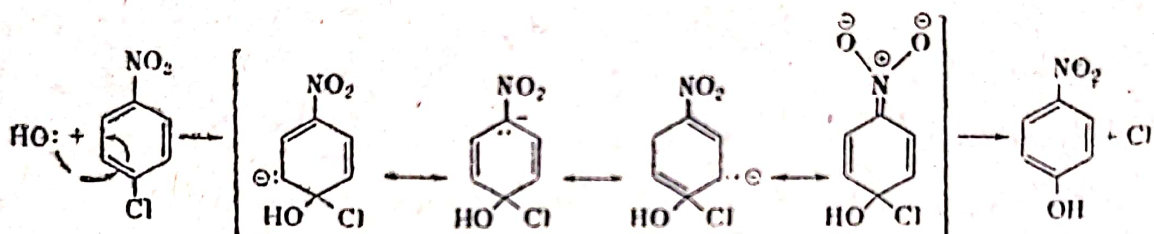


Substituţia nucleofilă aromatică necesită o energie mai mare de reacţie. Reacţia decurge uşor dacă în poziţiile *orto* şi *para* sînt prezente grupări puternic atrăgătoare de electroni.

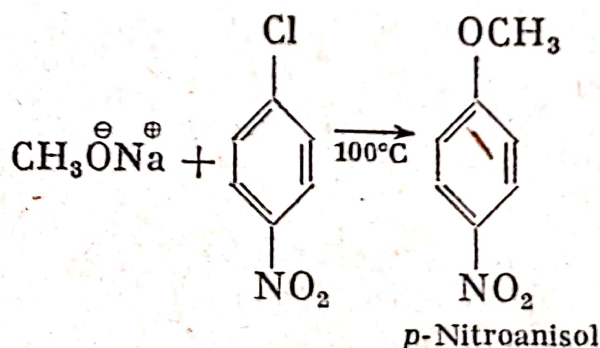
În cazul topirii alcaline a clorbenzenului se obţine fenolul:

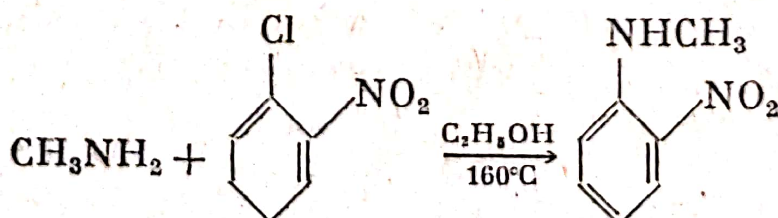


Activarea cu grupări nitro se datoreşte capacităţii lor de a fixa sarcina negativă introdusă în moleculă prin ataşarea agentului nucleofil, care efectuează iniţial reacţia de adiţie conjugată



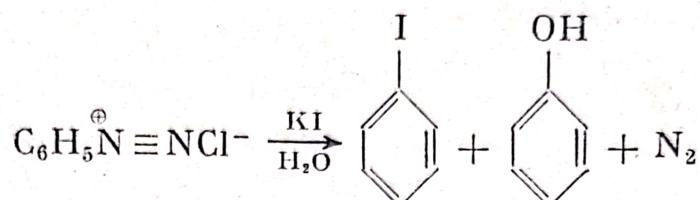
Şi alţi agenţi nucleofili tari, ca alcoxidul de sodiu sau aminele primare şi secundare, reacţionează uşor cu halogenurile de aril care conţin grupări nitro în poziţiile *orto* sau *para*





O substituţie simplă poate avea loc cu o grupare fugace deosebită ca ionul de diazoniu, care se elimină ireversibil ca azot molecular stabil (N_2).

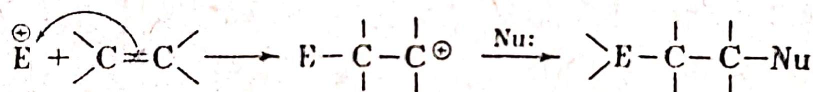
Mecanismul detaliat nu este încă clarificat :



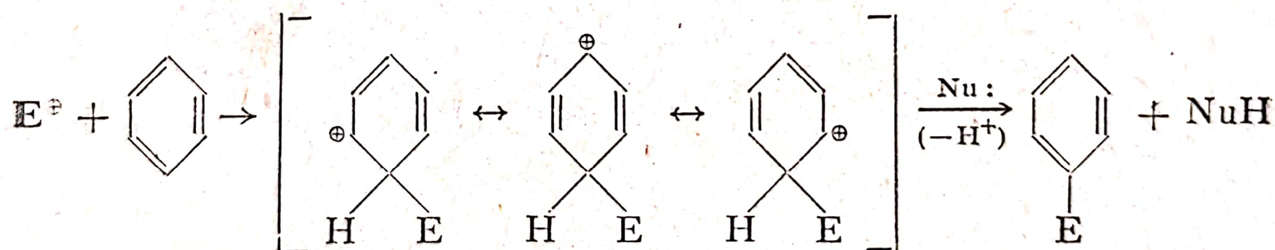
Sărurile de diazoniu suferă reacţii solvolitice cînd sînt încălzite în solvenţi hidroxilici şi probabil intermediarul format în cursul reacţiei este un cation aril cu viaţă scurtă ($C_6H_5\overset{\oplus}{N}\equiv N \rightarrow C_6H_5^{\oplus} + N_2$).

Dacă sînt prezenţi alţi anioni nucleofili (fie adăugaţi fie din sarea iniţială), rezultă, drept coprodus, compusul format prin cuplarea acestui ion de carbeniu ca anionul.

Mecanismul substituţiei electrofile. Orbitalul π ciclic al ciclului benzenic este sursa de electroni care atrage agentul electrofil. La fel ca în adiţia electrofilă la alchene, acest atac creează un ion de carbeniu intermediar, care în acest caz este un ion de ciclohexadieniliu dublu conjugat. În loc să sufere apoi o adiţie nucleofilă, ca la alchene acest ion cedează un proton agentului nucleofil (baza) şi astfel revine la un sistem de electroni π aromatic stabil, substituit cu grupa electrofilă E :



Compuşi aromatici (substituţie)

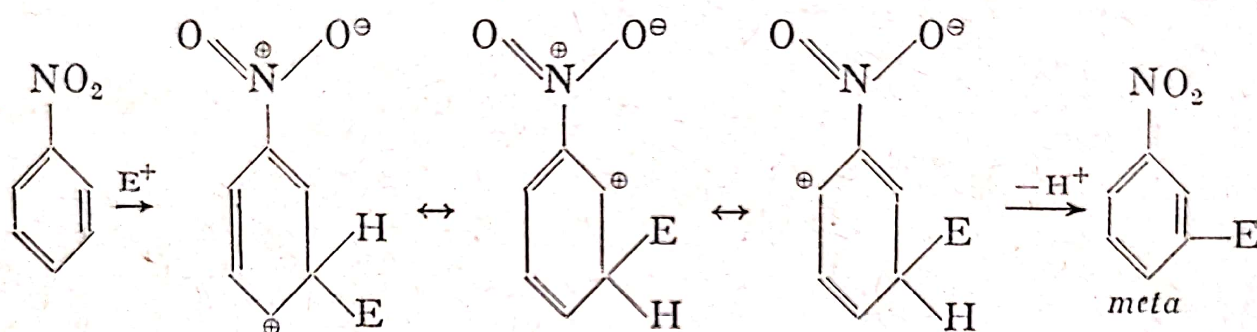


Viteza substituţiei aromatice va fi mai mică decît aceea a atacului electrofil la alchene, deoarece energia de rezonanţă a benzenului este distrusă în prima etapă determinată de viteză, odată cu formarea ionului de carbeniu. Cationul intermediar de ciclohexadieniliu este stabilizat prin rezonanţă în comparaţie cu un ion de carbeniu obişnuit, dar această stabilizare este mai mică decît aceea a ciclului benzenic iniţial determinată de cei şase electroni π. Drept consecinţă, substituţia electrofilă a benzenului este mai lentă sau necesită agenţi electrofili mai puternici decît adiţia la alchene simple.

Ca și la alchene, ne putem aștepta ca viteza să fie mărită de grupările donoare de electroni, fie prin rezonanță, fie în mai mică măsură, în cazul grupărilor alchil, prin efectele lor combinate inductoare și de hiperconjugare. Aceste grupări se numesc grupări activante.

Grupările atrăgătoare de electroni, prin rezonanță sau interacții inductive, micșorează viteza (grupări dezactivante).

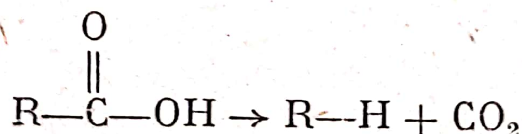
Substituenții atrăgători de electroni (NO_2, NO, CO, CHO, CH, COOH, SO_3H) dezactivează nucleele aromatice, efectul fiind cel mai redus în poziția *meta* :



Substituenții respingători de electroni (R, OH, OR, NH_2, NH—R, X) activează nucleul aromatic și orientează substituțiile în *orto* și *para*.

Reacțiile de substituție electrofile în seria aromatică au fost descrise la hidrocarburi aromatice.

Decarboxilarea acizilor este o substituție electrofilă pentru că protonul înlocuiește o grupare eliminată prin scindare electrofugă

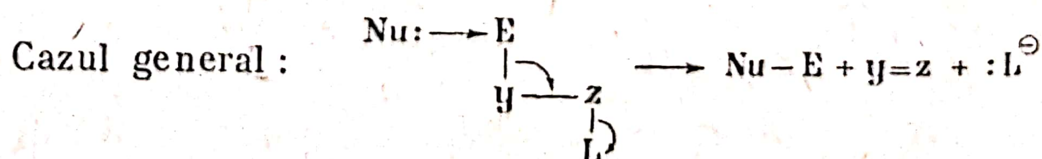


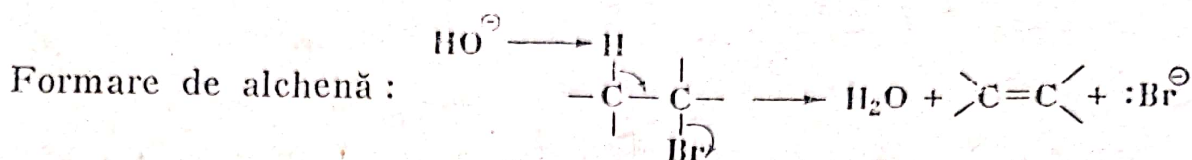
Reacții de eliminare

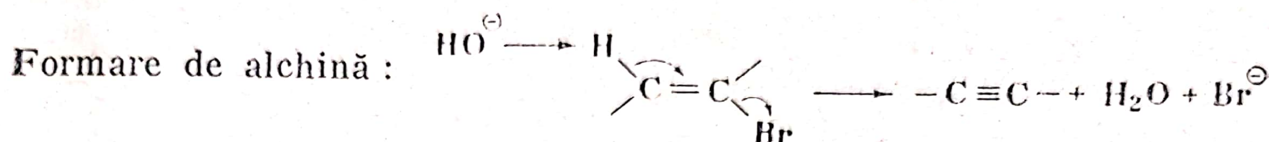
Reacțiile de eliminare sînt formal inversul reacțiilor de adiție ; unele dintre acestea din urmă au fost discutate deoarece apar ca reacții de substituție la carbon saturat.

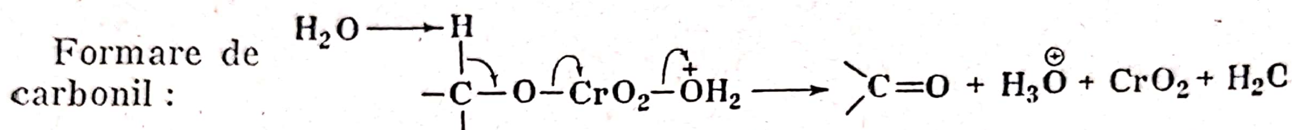
Cele mai obișnuite eliminări sînt eliminările 1, 2 prin care se îndepărtează substituenții de la doi atomi învecinați, rămînînd o legătură π.

Cazul general :



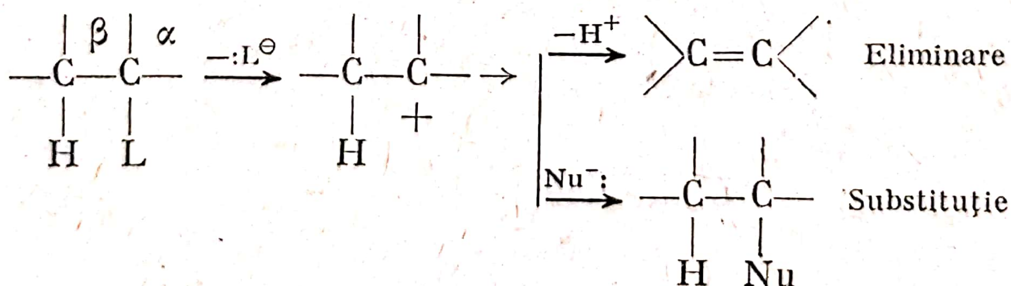






Eliminare 1,1,-(α)

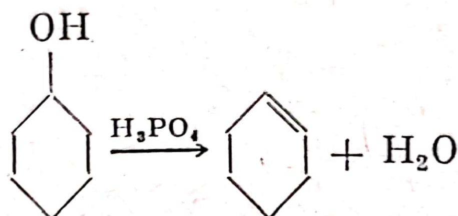
Dintre cele două grupări eliminate în cursul reacției de eliminare, una (E) este electrofilă, de obicei un proton, iar cealaltă (L) este o grupare fugace exact de tipul celor din substituția nucleofilă. În mod analog substituției nucleofile, eliminările se produc în două feluri: cu agenți electrofili activi (de obicei, baze tari) eliminarea este o reacție concertată în care se formează doar o singură stare de tranziție. Aceasta se numește o reacție de eliminare E_2 deoarece este bimoleculară, ca și substituția S_{N2}, viteza ei fiind dependentă atît de concertația bazei, cît și a substratului. Pe de altă parte, dacă ionizarea grupării fugace este prima treaptă, ionul de carbeniu format poate să fie substituit de agentul nucleofil (S_{N1}), sau poate să piardă un proton pentru a forma o dublă legătură (E_1 sau reacție de eliminare unimoleculară). Viteza va depinde doar de concentrația substratului (R—L), deoarece formarea inițială a ionului de carbeniu este determinată de viteză și va fi aceeași atît pentru substituție, cît și pentru eliminare:



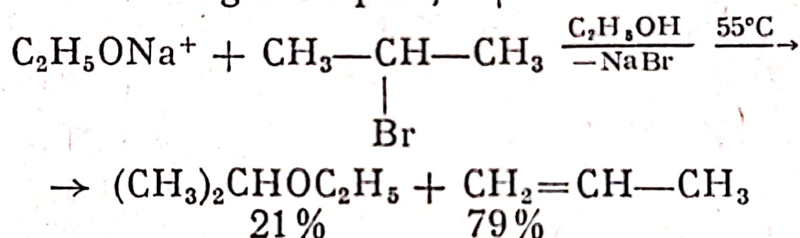
Concurența dintre eliminare și substituție este determinată mai ales de bazicitatea solventului și de reactivitatea agenților nucleofili prezenți în soluție. De exemplu, solvoliza în piridină, un solvent bazic,

duce de obicei la un procent mare de eliminare, iar solvoliza în prezența ionilor de tiosulfat ($S_2O_3^{2-}$) sau azidă (N_3^-) decurge, de obicei, cu captarea ionului de carbeniu și formarea unui produs de substituție. O reacție foarte mult utilizată în sinteza alchenelor este deshidratarea alcoolilor catalizată de acizi.

Pentru eliminări sînt preferați acizii ai căror anioni sînt agenți nucleofili slabi:



Eliminarea E^2 catalizată de baze se folosește mai des deoarece impune niște condiții mai specifice și astfel se pot prevedea mai ușor produșii care rezultă. Bazele din clasa aminelor sau chiar unele mai tari provoacă reacții de eliminare la substraturile care conțin o grupare fugace reactivă și un atom de hidrogen în poziția β



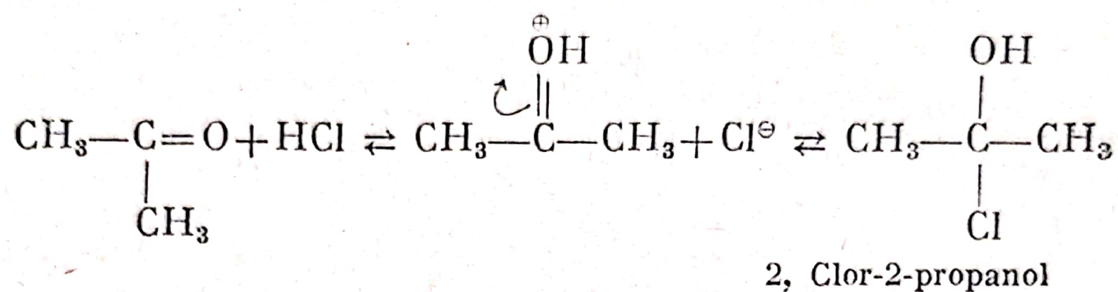
Substituția homolitică sau radicalică

Reacțiile de substituție homolitice sînt în general mai puțin importante în practică decît substituțiile heterolitice. În general, ionii sau moleculele polare sînt reactanți activi în substituțiile heterolitice, în timp ce radicalii și reactanții activi în substituțiile homolitice. Dintre aceste două tipuri, speciile polare sînt mult mai selective în atacul lor asupra compușilor organici. Ca rezultat, randamentul este în general mai ridicat în reacțiile de substituție heterolitică decît în substituția homolitică. Reacțiile radicalice iau de obicei un curs de reacție în lanț (vezi reacțiile de substituție la alcani și catena laterală a hidrocarburilor aromatice precum și reacția de polimerizare macromoleculară).

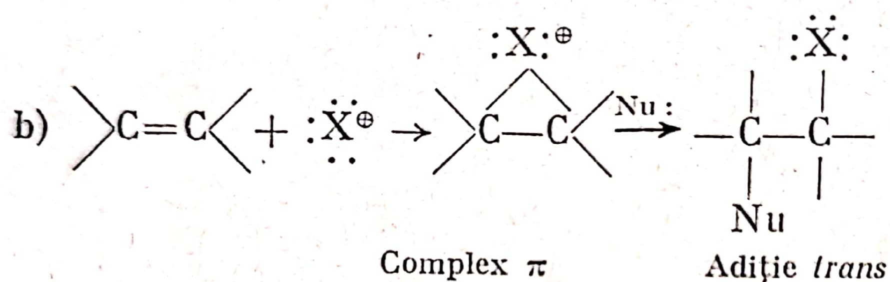
Reacția de adiție:
- a) nucleofilă,
- b) electrofilă,
- c) radicalică.

a) Reacția este reversibilă și se produce în medii bazice sau în medii acide care permit existența agentului nucleofil liber (solvenți și baze slabe).

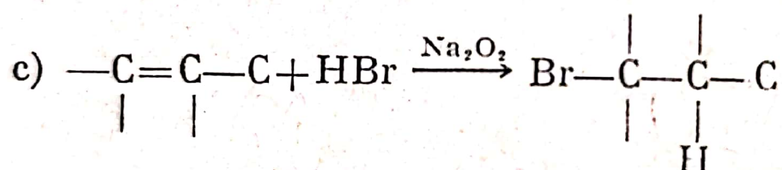
Exemplu :



OH
CH3—C=O+HCl ⇄ CH3—C—CH3+Cl⊖ ⇄ CH3—C—CH3
CH3
Cl
2, Clor-2-propanol



b)
:X:⊕
Nu :
Nu
Complex π
Adiție trans



c) —C=C—C+HBr
Na2O2
Br—C—C—C
H

6. PROBLEME TEORETICE

6.1. IZOMERIE

1. Cîţi izomeri se pot imagina pentru formula moleculară C_5H_{10}?

2. Ce grupe funcţionale pot exista în compusul cu formula moleculară $C_7H_{12}O_2$?

3. Să se scrie toţi izomerii următoarei formule moleculare $C_6H_{10}O_2$.

4. De ce izomerii de poziţie sînt mai mult deosebiţi între ei (în cazul hidrocarburilor) decît izomerii de catenă?

5. De ce forma baie a ciclohexanului este mai defavorizată energetic decît forma scaun?

6. De ce este mai stabil metilciclohexanul în poziţia ecuatorială decît axială?

7. Cum explicaţi faptul că izomerul *trans* al 1,2-dibromciclohexanului se găseşte în proporţii aproximativ egale de conformer axial-axial şi conformer ecuatorial-ecuatorial deşi forma *e-e* este în general mult mai favorizată energetic?

8. De ce *trans*-1,2-dimetilciclohexanul *e-e* există în proporţie mult mai mare sub formă de conformer *e-e* decît sub formă de conformer *a-a*?

9. a) Care dintre cei doi izomeri, *cis* şi *trans*, ai 1,2-diclorciclohexanului este mai stabil?

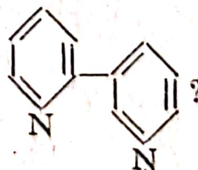
b) Dar în cazul 1,3-diclorciclohexanului? De ce?

10. Să se explice de ce 1,4-ciclohexandiona există în cantităţi (procente) egale sub formă de scaun şi baie.

11. Cum se explică faptul că *trans* 1,3-diterţbutil ciclohexanul există sub forma de baie *e-e*, deşi forma baie este în general defavorizată energetic?

12. Să se scrie toţi compuşii izomeri cu benzenul, care să fie formaţi numai din grupe de atomi CH şi să difere de benzen prin modul lor de legare (este vorba de compuşii posibili şi nu de cei existenţi).

13. Cîţi izomeri de valenţă are substanţa:



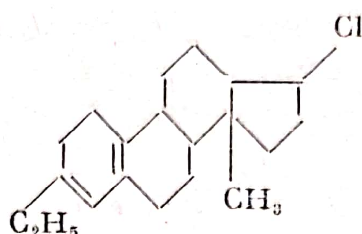
?

(În cîte poziţii se pot lega cele două cicluri unul de altul?)

14. Prezintă compusul N izomeri optici? Dacă da, cîţi?

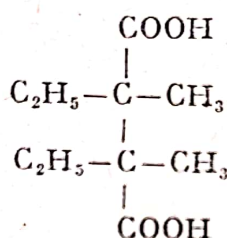
15. Poate prezenta 1,2-dimetilciclohexanul activitate optică ? Dar 1,4-dimetilciclohexanul ?

16. Cîţi izomeri optici prezintă derivatul steranului cu următoarea formulă ? Încercuiţi atomii de carbon asimetrici :

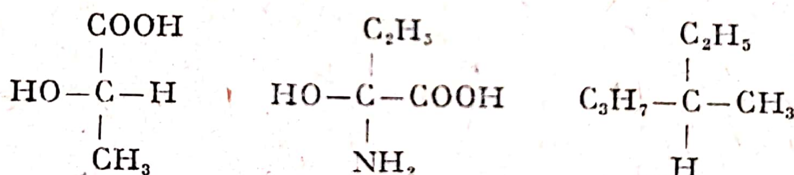


17. Să se scrie perechile de izomeri optici ce se pot găsi printre izomerii formulei moleculare $C_5H_{10}O_2$

18. Să se justifice de ce acidul mezo nu poate fi scindat în enantiomeri.

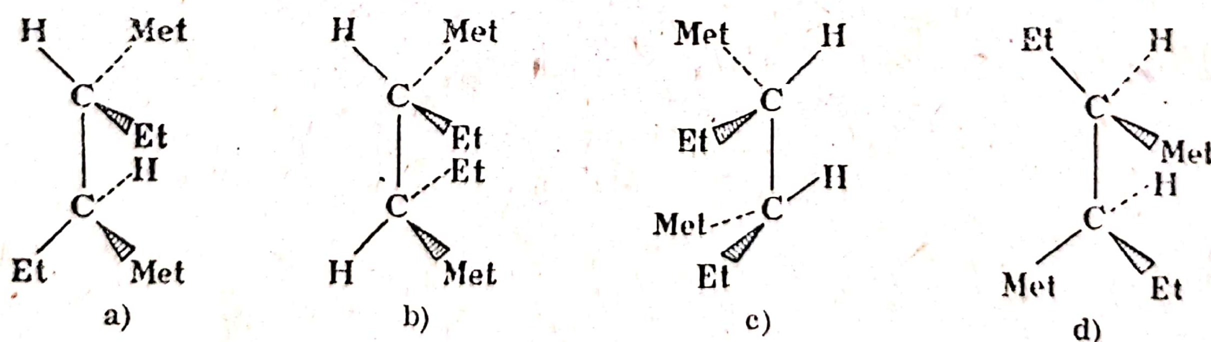


19. Să se stabilească configuraţia R sau S a izomerilor de mai jos :



20. Să se scrie toate perechile de enantiomeri care se pot imagina corespunzînd unei formule moleculare $C_8H_{17}OH$.

21. Ce tip de izomerie se întîlneşte în compuşii de mai jos : eritro, treo, mezo ?

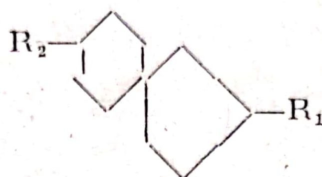


22. Ce relaţii există între compuşii a-b, a-c, a-d, b-c, b-d, c-d enantiomerie, diastereoizomerie sau conformerie ?

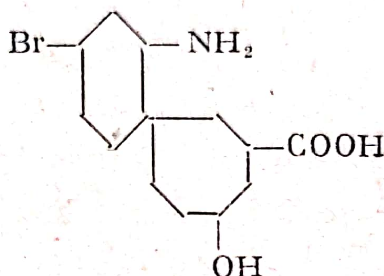
23. Să se explice de ce diastereoizomerii au proprietăţi chimice diferite în timp ce enantiomerii au proprietăţi chimice identice.

24. Sugeraţi explicaţia faptului că foarte multe reacţii chimice din organismele animale se petrec numai cu unul din antipozii optici ai substanţelor ingerate.

25. Să se explice activitatea optică a compusului:



26. Cîte perechi de enantiomeri poate avea substanța:



27. Cîți izomeri optic activi pot exista în cazul unei substanțe cu formula

a) $XHC{=}C{=}CHX$?

b) Dar cu formula: $XCH{=}C{=}C{=}CHX$?

28. Ce fel de izomerie prezintă cumulenele disubstituite, avînd număr impar de duble legături? Să se justifice răspunsul!

29. Să se enunțe o regulă care să stabilească o legătură între numărul de duble legături cumulate și tipul de izomerie întîlnit în cazul cumulenelor di- și tetrasubstituite.

30. Cîți stereoizomeri poate avea substanța:

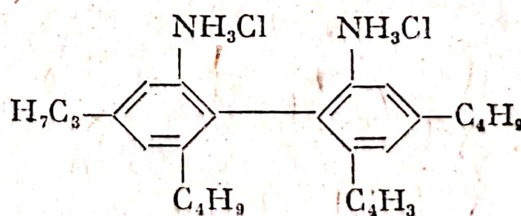
a) $BrHC{=}C{=}CBrCH_3$

b) $CHCl{=}C{=}O$

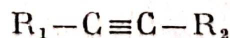
c) HOOC—

d) $CH_3{-}HC{=}CH{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}CH_3$

31. Să se justifice prezența activității optice la compusul:



32. Să se justifice inexistența izomerilor la compușii de tipul:

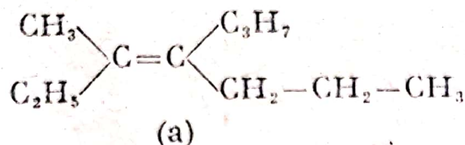
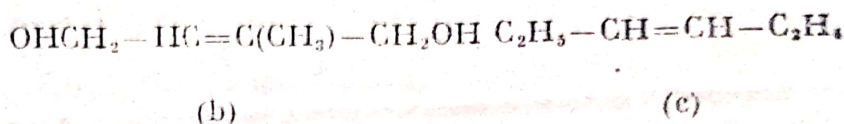


33. Să se explice de ce un izomer *trans* are punctul de topire mai înalt decît un izomer *cis*, în timp ce la punctul de fierbere situația este de obicei schimbată.

34. Se poate găsi o formulă de structură corespunzînd formulei moleculare $C_3Cl_2H_4$ care să admită izomerie geometrică?

35. Cîți stereoizomeri geometrici ai hexaclorciclohexanului se obțin prin adiția clorului la benzen?

36. Care dintre compuşii de mai jos prezintă izomerie *cis-trans* ?

(a) (b) (c)

37. Care dintre compuşii de mai jos pot fi scindaţi în izomeri geometrici ?
a) 1,3-dimetilciclobutanul ;
b) *p*-xilen ;
c) 2-metil-2-hexena.

38. a) Poate prezenta ciclooctena izomerie *cis-trans* ?
b) Dar cicloheptena ?

39. Care este explicaţia faptului că în reacţia Friedel-Crafts dintre benzen şi clorura de *n*-butil se obţine întotdeauna izobutilbenzenul ?

6.2. PROPRIETĂŢI FIZICE ÎN RELAŢIE CU STRUCTURA SUBSTANŢELOR

1. Din ce cauză cicloalcanii se topesc la temperaturi superioare omologilor lor cu catenă normală ?

2. De ce 2-butenele (*cis* şi *trans*) au puncte de topire diferite ? Care dintre ele îl va avea mai ridicat ?

3. De ce alchenele au punctele de fierbere mai mici sau egale cu ale alcanilor cu acelaşi număr de atomi de carbon ?

4. Cum se explică faptul că în prezenţa unor mici cantităţi de brom şi expusă la lumină *cis*-2-pentena îşi coboară punctul de topire ?

5. Să se explice de ce alchinele au punctele de fierbere mai ridicate decît punctele de fierbere ale alchenelor cu acelaşi număr de atomi de carbon.

6. Din ce cauză alcoolii au puncte de fierbere mai scăzute decît acizii cu acelaşi număr de atomi de carbon ?

7. Să se aranjeze următorii compuşi în ordine descrescătoare a punctelor de fierbere ; să se explice criteriile alese.
a) pentanal ; b) pentan ; c) 2,2-dimetilpropanal ; d) 2-metilbutanal ; e) hexanal.

8. Cum se explică faptul că aminele au puncte de fierbere mai scăzute decît amidele cu acelaşi număr de atomi de carbon ?

9. Să se explice de ce punctele de fierbere ale acizilor maleic şi fumaric sînt mult diferite.

10. De ce esterii fierb la temperaturi mai joase decît acizii de la care provin cu toate că au mase moleculare mai mari ?

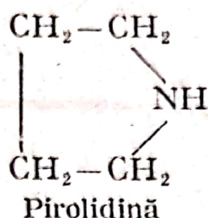
11. Să se explice de ce clorurile acizilor carboxilici fierb la temperaturi mai joase decît acizii din care provin.

12. Să se explice de ce rezorcina are punctul de fierbere 281°C în timp ce 2-nitrorezorcina are punctul de fierbere 234°C.

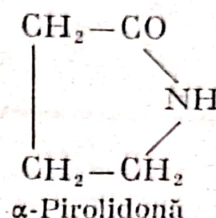
13. Cum se explică faptul că toţi aminoacizii au puncte de topire peste 250°C, chiar şi cei cu masă moleculară mică ?

14. Să se explice faptul că hexadeuterobenzenul are punctul de fierbere mai coborît (cu circa 2°C) decît al benzenului în timp ce punctul de topire arată o creştere normală

15. Cum se justifică diferența mare dintre punctele de fierbere ale pirolidinei (88°C) şi α pirolidonei (245°C) ştiind că ele au structura de mai jos:



Pirolidină



α-Pirolidonă

16. De ce pirolidina fierbe la 88°C iar tatrahidrofuranul fierbe la 66°C deşi tetrahidrofuranul are masă moleculară mai mare?

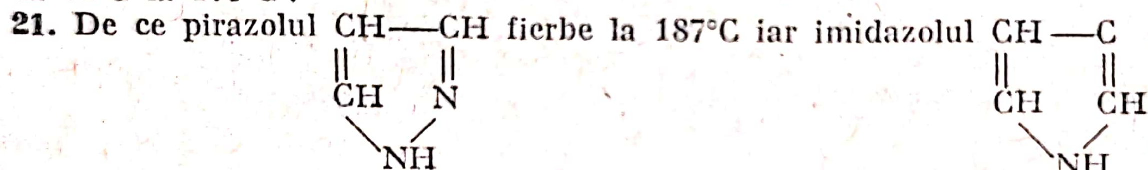
17. Să se explice de ce tiofenul are punctul de fierbere 84°C iar benzenul, cu care se aseamănă foarte mult, are punctul de fierbere 80°C.

18. De ce furanul are punctul de fierbere 31°C, iar pirolul 130°C, deşi furanul are masă moleculară mai mare cu 1 u.a.m.?

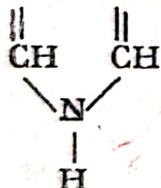
19. Să se dea o explicație faptului că prin introducerea unei grupe →CHO în poziția α a furanului punctul de fierbere creşte de la 31°C (cît are furanul) la 162°C (punctul de fierbere al furfuralului).

20. De ce prin sudarea ciclului furanic cu unul benzenic punctul de fierbere creşte de la 31°C la 178°C?

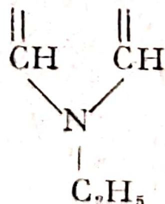
21. De ce pirazolul fierbe la 187°C iar imidazolul izomer cu el fierbe la 256°C?



22. Cum se explică faptul că imidazolul are punctul de fierbere 256°C iar pirolul are punctul de fierbere numai 120°C!



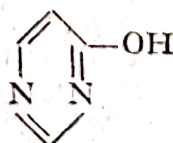
23. De ce N-etil imidazolul fierbe la 198°C, în timp ce imidazolul are punctul de fierbere 256°C cu toate că are masa moleculară mai mică?

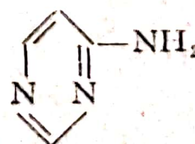


24. Comentați diferența mare între punctele de fierbere ale furanului şi tiofenului (31°C respectiv 84°C) în ciuda diferenței de numai 10 u.a.m. dintre masele lor moleculare.

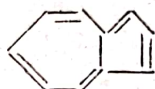
25. De ce piridina are punctul de fierbere 115°C în timp ce piperidina, cu masă moleculară mai mare, are punctul de fierbere 106°C?

26. Care dintre compuşii de mai jos va avea punctul de fierbere cel mai ridicat şi care îl va avea cel mai scăzut:





27. Care eter este mai ușor solubil în apă: dioxanul sau eterul etilic? De ce?
28. Cum se explică diferența de comportare la solubilitate între alcooli și cetone: cetonele sînt solubile atît în apă cît și în hidrocarburi în timp ce alcoolii sînt insolubili în hidrocarburi?
29. Să se dea o explicație faptului că la dizolvarea aminoacizilor în apă se produc apreciabile contracții de volum!
30. De ce tetraclorura de carbon are moment electric nul, în timp ce cloroformul și clormetanul au moment electric diferit de zero?
31. De ce stirenul are un moment electric foarte mic și îndreptat în sens contrar celui din toluen?
32. Să se explice de ce momentul electric al fenilacetilenei este îndreptat în sens contrar celui din etilbenzen.
33. Să se explice existența unui moment electric în molecula azulenului.

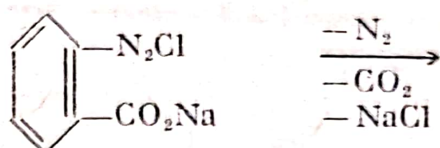


34. Cum se explică faptul că deși piridina are caracter aromatic foarte pronunțat, momentul său electric este 2,2 D în timp ce la benzen este zero?
35. Cum se explică orientarea momentului electric la pirol invers față de piridină?
36. Să se propună o explicație a faptului că legăturile C—H în metan sînt mai scurte decît legăturile C—H din clormetan.
37. Încă din anul 1935, L. Pauling a calculat caracterul de dublă legătură între carbonii $C_2—C_3$ ai butadienei ca fiind de 18%. Totuși legăturile duble nu au de loc caracter de simplă legătură; să se explice această anomalie.
38. De ce în clorura de vinil legătura C—Cl este numai cu 0,05 Å mai scurtă decît în clormetan, în timp ce la clorbenzen legătura C—Cl este cu 0,09 Å mai scurtă decît în clormetan?
39. De ce legătura C—Cl din clorura de etinil este cu 0,15 Å mai scurtă decît în clormetan, în timp ce în clorura de vinil legătura C—Cl este cu 0,05 Å mai scurtă decît în clormetan?
40. Cum se explică faptul că în compusul HC≡C—C≡CH legăturile triple au valoarea lor normală din acetilenă în timp ce legătura simplă are aproape lungimea unei legături duble?
41. Să se explice faptul că legăturile carbon-hidrogen din benzen au aceeași lungime cu legătura dublă din alchene, deci mai scurte decît legăturile C—H din alcani.
42. De ce legătura C—Cl din clorbenzen este cu 0,09 Å mai scurtă decît legătura C—Cl din clorura de metil?
43. De ce în dietinil tripla legătură are valoare normală în timp ce în propină ea este mai lungă cu 0,01 Å?
44. Explicați de ce legătura C=O este mult mai scurtă decît legătura C=C.
45. Aceeași întrebare pentru legăturile C≡N și C≡C.
46. De ce în acetaldehidă legătura carbon-carbon (simplă) este mai scurtă decît legătura simplă din butena-2?
47. Cum se explică faptul că în acetaldehidă legătura carbon-carbon este de 1,21 Å, iar în paraacetaldehidă aceeași legătură este de 1,49 Å.
48. De ce legăturile carbon-oxigen în moleculele de aminoacizi sînt egale, știut fiind că în acizii liberi legăturile carbon-oxigen sînt inegale?
49. Cum interpretați scăderea căldurilor de hidrogenare la alchenele substituite față de valoarea respectivă în cazul etenei?
50. Ce fel de ciclu are ciclobutanul? plan sau spațial? Argumentați răspunsul.
51. Dar ciclopentanul?

52. Care sînt cele două considerente pentru care se admite că izopropilciclohexanul ecuatorial este mai stabil decît cel axial?

53. Ce structură puteţi anticipa pentru benzenul Dewar? Plană sau spaţială?

54. Să se propună o structură compusului care se formează din reacţia:

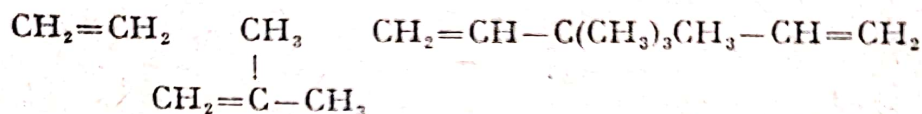


55. Să se explice de ce ciclopropanul absoarbe radiaţii ultraviolete de 190 nm în timp ce toţi alcanii şi cicloalcanii absorb lungimi de undă mai mici de 160 nm.

56. Să se dea o explicaţie faptului că moleculele CH_3Cl absorb la 178 nm în timp ce CH_3I absoarbe razele ultraviolete la 258 nm.

57. De ce propena absoarbe în ultraviolet la lungimi de undă mai mari decît etena?

58. Să se clasifice în ordine crescătoare a lungimilor de undă la care este situat maximul absorbţiei următorii compuşi:

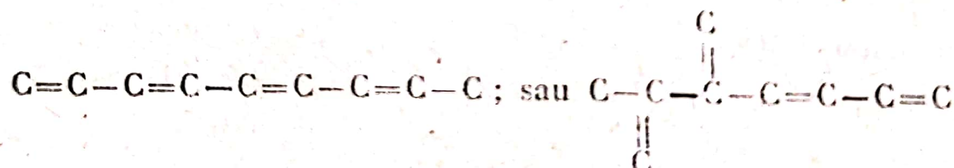


59. Să se aranjeze compuşii $C_5H_{11}OH$, $C_5H_{11}SH$ şi $C_5H_{11}NH_2$ în ordinea crescătoare a lungimilor de undă la care absorb ei în ultraviolet. Să se considere catena normală iar funcţiunea situată la acelaşi carbon. Să se explice criteriile folosite.

60. Să se explice efectul batocrom al conjugării electronice.

61. Cum explicaţi că efectul batocrom al unei noi duble legături conjugate este cu atît mai mic cu cît se măreşte numărul legăturilor conjugate?

62. Care dintre cei doi compuşi izomeri, al căror schelet carbonat este prezentat mai jos va avea absorbţia maximă la lungimi de undă mai mari:



63. Să se dea o explicaţie faptului că ciclopentadiena absoarbe la o lungime de undă sensibil mai mare decît izoprenul.

64. Propuneţi o explicaţie constatării că ciclooctatetraena, deşi are patru duble legături nu are nici un maxim de absorbţie peste 200 nm, deşi polienele cu duble legături conjugate absorb radiaţii electromagnetice cu lungimi de undă superioare.

65. De ce spectrul în ultraviolet al alenei seamănă foarte mult cu cel al etilenei, deşi numărul dublelor legături este diferit? (formula alenei $H_2C=C=CH_2$).

66. Cum se explică faptul că la multifenilii legaţi în poziţie *para* lungimea de undă a benzii de absorbţie maximă creşte cu numărul nucleelor benzenice în timp ce la meta-multifenili ea rămîne aproximativ constantă?

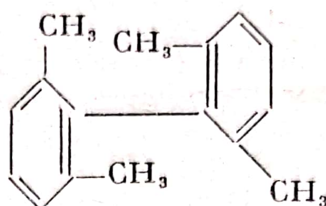
67. Cum explicaţi că $C_6H_5-NO_2$ prezintă o bandă de absorbţie apropiată de vizibil, de intensitate slabă, care nu există la benzen?

68. Se poate prevedea ordinea în care creşte lungimea de undă la care absorb maxim substanţele de mai jos? C_6H_5-CN, C_6H_5-COOH, $C_6H_5-NO_2$, C_6H_5-CHO?

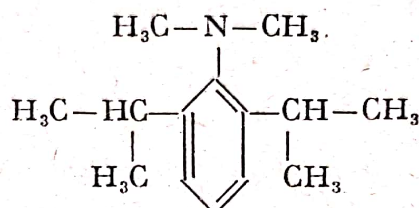
69. De ce sărurile de sodiu ale nitrofenolilor incolori sînt colorate în galben?

70. Care dintre compuşii de mai jos va avea banda de absorbţie în lungimea de undă mai mare? C_6H_6; $C_6H_5-NH_3Cl$; $C_6H_5-NH_2$.

71. De ce spectrul de absorbție a compusului de mai jos (*orto*tetrametil difenilul este foarte asemănător cu spectrul metaxilenului și apreciabil diferit de cel al difenilului ?

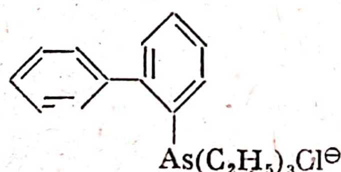


72. De ce spectrul compusului ortodiizopropil-N-dimetilanilina este foarte asemănător cu cel al 1,2,3-triizopropilbenzenului ?



o-diizopropil-N-dimetilanilina

73. De ce clorhidratul de anilină absoarbe hipsocrom față de anilină cînd în general, prin formare de săruri, culoarea se închide ?



74. Cum se explică că compusul de mai sus nu prezintă o absorbție în ultravioletul apropiat, deși prezintă o conjugare continuă și un substituent cu efect electromer ?

75. Cum se explică faptul că alizarina își închide culoarea în mediu bazic ?

76. De ce trifenilmetanul este incolor, în timp ce atît cationul cît și anionul formați prin rupere heterolitică a legăturii centrale C—H sînt colorați ?

77. Să se explice de ce coloranții azometinici absorb la lungimi de undă aproximativ proporționale cu numărul de duble legături, contrar celor arătate la sistemele polienice conjugate. Formula generală a coloranților azometinici : $R_2N-CH_n=NR_2$, unde $n = 2k + 1$

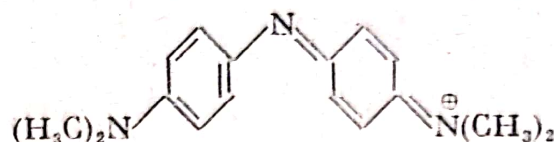
78. Cum se explică că ionul $(H_5C_6)_2C=\langle C_6H_4 \rangle=\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2$ are culoare galbenă iar prin adăugarea încă a unei grupe $-N-(CH_3)_2$ compusul nou format devine verde ? (verde malachit).

79. De ce prin introducerea unui nou substituent $-N(CH_3)_2$ în molecula verdelui malachit, culoarea se deschide în loc să se închidă. $H_5C_6-\overset{\oplus}{C}-[C_6H_4-N(CH_3)_2]_2$ (verde malachit).

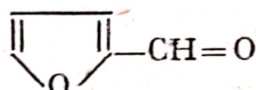
80. De ce cristal-violetul în mediu acid își schimbă culoarea în verde iar în exces de acid devine galben ?

81. Să se explice de ce înlocuirea unei grupe dimetilamino din cristal-violet cu o grupă C_2H_5-O- duce la închiderea pronunțată a culorii. $\overset{\oplus}{C}[C_6H_4-N(CH_3)_2]_3$ — ionul cristalului violet.

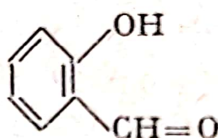
82. Să se explice de ce ionul



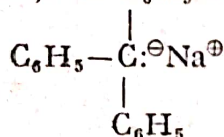
este mai deschis decît ionul:



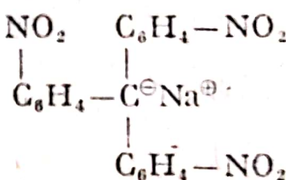
83. Cum se explică faptul că deși furfurolul este incolor, în prezența anilinei se colorează în roșu?



84. De ce aldehida salicilică este galbenă în mediu bazic și incoloră în mediu neutru?

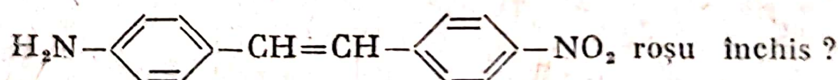


85. Cum explicați că C_6H_5 este instabil, în timp ce NO_2 $C_6H_4-NO_2$ este stabil?



86. Cum se explică culoarea roșie a compusului: $O_2N-\langle\bigcirc\rangle-\langle\bigcirc\rangle-NH_2$ în raport cu lipsa culorii la compusul $O_2N-(C_6H_4)_2-NO_2$?

87. De ce *o*-nitroanilina este galbenă iar compusul:

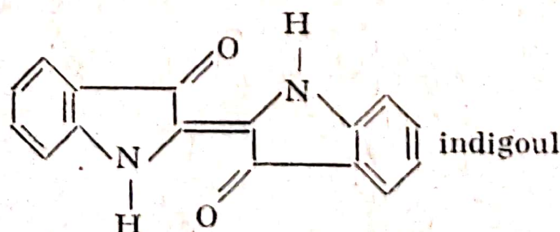


88. De ce *p*-aminoazobenzenul este colorat, iar *p*-aminohidrazobenzenul este incolor?

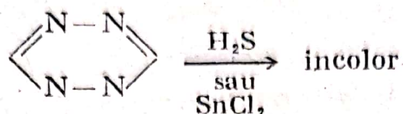
89. De ce *p*-nitroazobenzenul este deschis colorat iar *p*-nitro-*p'*-aminoazobenzenul este intens colorat?

90. De ce *p*-nitro-p'-aminoazobenzenul este galben în benzen și portocaliu în alcool etilic?

91. De ce indigoul este foarte închis colorat în stare solidă și roșu în stare de vapori?



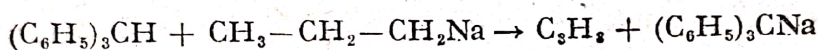
92. De ce compusul de mai jos în prezența unui reducător de exemplu H_2S, $SnCl_2$ își schimbă culoarea devenind incolor ?



6.3. PROPRIETĂȚI CHIMICE ÎN RELAȚIE CU STRUCTURA SUBSTANȚELOR

1. Să se explice de ce protonii legați de un carbon în poziție alilică prezintă o aciditate accentuată față de protonii unui carbon implicat într-o dublă legătură.

2. Să se explice formarea propanului în reacția:

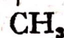


$$(C_6H_5)_3CH + CH_3-CH_2-CH_2Na \rightarrow C_3H_8 + (C_6H_5)_3CNa$$

3. Care este ordinea creșterii acidității în seria trifenilmetan, difenilmetan, toluen, tetrafenilmetan. Propuneți reacții pentru exemplificarea celor afirmate.

4. Să se aranjeze în ordinea acidității crescînde substanțele de mai jos: C_6H_5OH;

$$CH_3-CHBr-CH_2-OH\ ;\ CH_3-COOH\ ;\ \text{și}\ (CH_3)_2-CH-CH_2-COOH.$$



$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_3$$

5. Care este baza cea mai tare și care este baza cea mai slabă dintre anilină, ciclohexil-amină și clorhidratul de anilină.

6. Care compus are caracter mai acid: anilina sau *meta*-cloranilina ?

7. Care compus are caracter mai bazic: anilina sau *para*-cloranilina ?

8. De ce *meta*-nitrofenolul este cu două ordine de mărime mai puțin acid decît *orto* sau *para*-nitrofenolul ?

9. Să se aprecieze diferența de aciditate dintre acidul benzoic și acidul *meta*-hidroxi-benzoic.

10. Aceeași întrebare pentru acidul benzoic și acidul *para*-hidroxibenzoic.

11. De ce *meta*-nitroanilina este o bază mult mai tare decît *orto*-nitroanilina ?

12. De ce acidul *meta*-fluorbenzoic este mult mai disociat decît acidul *para*-fluorbenzoic. (Constanta de disociere este aproape dublă).

13. Ce compus va avea caracter mai bazic: anilina sau *para*-nitrozoanilina ?

14. De ce acidul crotonic $CH_3-CH=CH-COOH$ este un acid mai slab decît acidul viniliacetic, de formulă $CH_2=CH-CH_2-COOH$ cu toate că dubla legătură, atrăgătoare de electroni, este mai apropiată.

15. Ce compus va avea un caracter acid mai pronunțat: acidul *para*-clorbenzoic sau *meta*-clorbenzoic ?

16. De ce piridina este o bază mult mai slabă decît aminele alifatice și chiar mai slabă decît aminele aromatice.

17. Cum se comportă aminele aromatice prin introducerea de grupe COO^- în moleculă ? Vor avea bazicitate mai ridicată sau mai redusă.

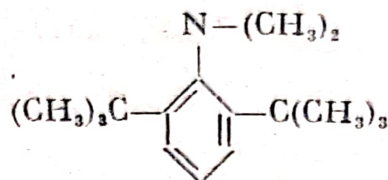
18. Să se aprecieze variația caracterului acid la fenolii dihidroxilici nesubstituiți.

19. Cum se explică lipsa totală de bazicitate a nitrililor ?

20. Care dintre izomerii diaminofenolului va avea cel mai pronunțat caracter acid ?

21. De ce nu există nici o reacţie prin care să se formeze un ion $C_nH^{\ominus}_{2n+1}$, în timp ce există reacţii în care se formează ioni $(C_6H_5)_{3-n}CH^{\ominus}_n$.

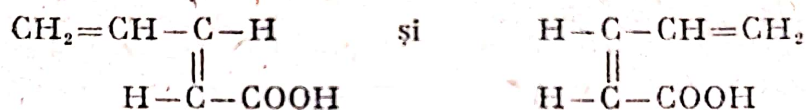
22. Care este explicaţia faptului că substanţa de mai jos nu se dizolvă în soluţie de acid clorhidric?



23. Să se dea o explicaţie a faptului că orice substituent adăugat în poziţia *orto* a acidului benzoic, indiferent de efectul său electromer sau inductiv măreşte constanta de aciditate a compusului, faţă de cea a acidului benzoic nesubstituit.

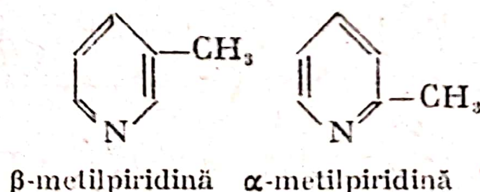
24. De ce compuşii HO—C_6H_4—COOH şi HOOC—C_6H_4—F au constante de aciditate foarte diferite, una mai mare decît a acidului benzoic şi alta mai mică? Să se aprecieze care din ele va avea constantă de aciditate mai mare.

25. Care din compuşii de mai jos va fi un acid mai tare? De ce?

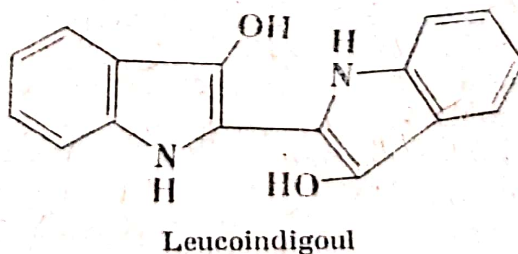


26. De ce la dizolvarea compusului $C_6H_5O^{\oplus}Cl^{\ominus}$ *pH*-ul este aproximativ 7?

27. De ce hidrogenii metilului din α-metilpiridină pot fi înlocuiţi cu sodiu în timp ce hidrogenii metilici din β-metilpiridină nu?

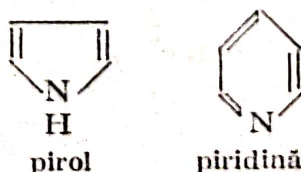


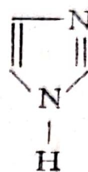
28. Explicaţi posibilitatea reacţiei leucoindigoului cu NaOH.



Leucoindigoul

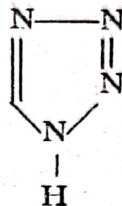
29. De ce pirolul are un caracter bazic cu 10^5 unităţi mai slab decît piridina?



30. Cum se explică că imidazolul cu structură 

prezintă atît caracter bazic mai tare ca al piridinei, cît și caracter acid mai puternic decît al pirolului?

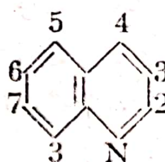
31. De ce tetrazolul are caracter acid comparabil cu al acizilor carboxilici alifatici?



tetrazol

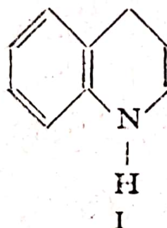
32. De ce triazolul reacționează cu acizi tari în timp ce tetrazolul nu manifestă caracter bazic?

33. Cine are caracter bazic mai puternic: piridina sau piperidina?

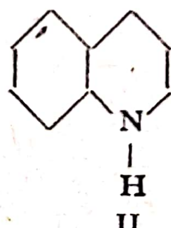
34. Să se explice de ce chinolina cu structura 

este bază mai slabă decît piridina.

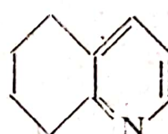
35. Care dintre compușii următori va prezenta caracter bazic accentuat?



I



II



III

Încercați să le aranjați în funcție de creșterea constantei lor de bazicitate.

36. De ce imidazolul are caracter bazic mai pronunțat decît pirazolul?

37. Să se explice de ce oxazolul

este o bază slabă cu toate că prezintă trei dublete neparticipante la cei doi heteroatomi?

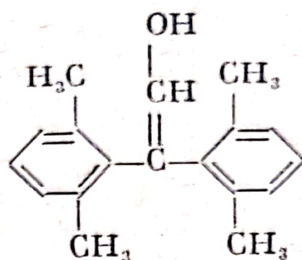
38. De ce 4-metilpiridina reacționează mai ușor cu HCl decît 2-metilpiridina?

39. Din ce cauză caracterul bazic al pirolului diferă foarte mult de caracterul bazic al unei amine secundare în ciuda faptului că gruparea funcțională este la fel de substituită?

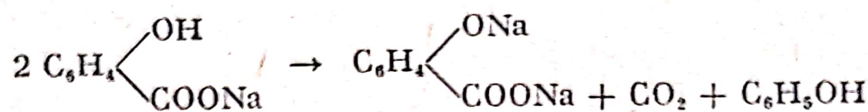
40. Care dintre cei doi izomeri *cis* sau *trans* ai 1,2-difenilciclopropanului este mai stabil?

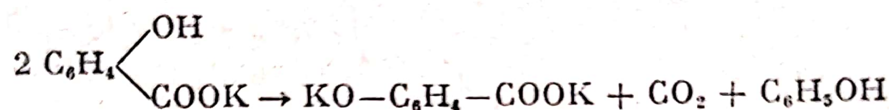
41. Care este cauza pentru care nu s-a reușit sinteza 1,2,3, *cis*, *cis*-trifenilciclopropanului, în ciuda încercărilor făcute?

42. De ce substanța de mai jos este stabilă în ciuda faptului că ea conține o grupă OH legată de un atom de carbon implicat într-o dublă legătură?

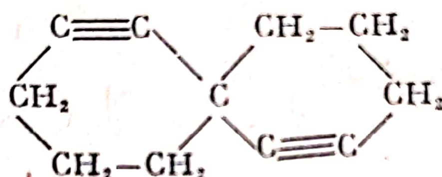


43. Cum se explică comportarea diferită a salicilatului de sodiu față de cel de potasiu la încălzire ?

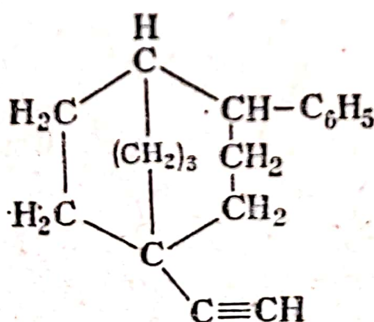




44. Poate exista compusul de mai jos ?

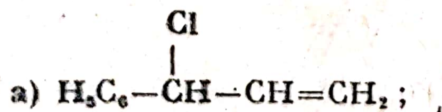


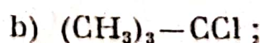
45. Dar compusul de mai jos este stabil în condiții obișnuite ? Ce fel de structură ar putea avea ; plană sau spațială ?

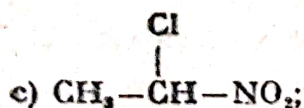


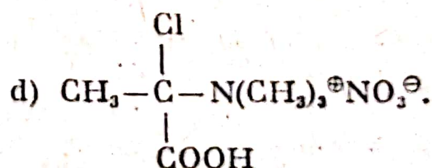
46. De ce alchenele simple nu se pot hidrogena cu Na și ROH în timp ce polienele conjugate se hidrogenează, cu ușurință ?

47. Să se arate ordinea în care crește reactivitatea față de $Hg_2(NO_3)_2$ a substanțelor de mai jos:









48. De ce compusul de mai jos este stabil cu toate că substituenţii prezintă efect electromer respingător de electroni ?

49. De ce compuşii de tipul $R-C(OH)_3$ sînt instabili în timp ce compuşii de tipul $R-C(OR')_3$ sînt stabili ?

50. Cum se explică instabilitatea hidraţilor de carbonili cu catenă lungă, nici chiar în soluţie apoasă ? Stabilitatea hidratului de cloral vă ajută în explicaţie ?

51. De ce *orto*-nitrofenolul este mai puţin solubil în eter decît izomerul *para* ?

52. Să se explice scăderea efectului de conjugare la halogeni în ordine : F > Cl > Br > I.

53. De ce difenileterul nu poate fi scindat nici chiar de acidul iodhidric în timp ce eterii alifatici se pot scinda chiar cu acid bromhidric ?

54. Să se sugereze explicaţia faptului că acroleina, substanţă care conţine o dublă legătură, poate fi totuşi uşor hidrogenată prin metoda cu sodiu şi alcool, fără a fi hidrogenată şi gruparea carbonil ?

55. Care va fi produsul majoritar format prin condensarea în mediul bazic a acetonei şi propionaldehidei ? De ce ?

56. De ce benzaldehida nu suferă aldolizare nici chiar în prezenţa EtONa ?

57. De ce ciclurile de 5 atomi, monoheteroatomice sînt stabilizate prin substituţie cu grupe ce prezintă efect —I şi —E (COOH, CHO etc.) în timp ce ciclurile de 6 atomi, monoheteroatomice sînt stabilizate de substituenţi cu efecte electronice inverse ?

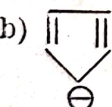
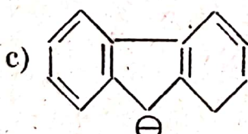
58. Cum se explică faptul că ciclobutandiena este instabilă în ciuda faptului că prezintă o conjugare continuă ?

59. Poate fi stabil (în principiu) dianionul ciclooctatetraenei ? Dar dicationul său ?

60. a) Cum se explică stabilitatea anionului de ciclopentadienil şi instabilitatea cationului său ?

b) De ce anionul de cicloheptatrienil este instabil în timp ce cationul este la fel de stabil ca şi benzenul ?

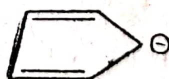
61. Cum se explică stabilitatea mare a anionului de a) acetilură ; b) cicloheptadienil ; c) fluoren :

a) $CH\equiv C^{\ominus}$; b)  c) 

anionul fluorenului

62. Încercaţi să prevedeţi dacă sodiul reacţionează cu fluorenul. Să se explice răspunsul.

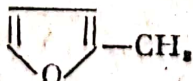
63. Să se explice caracterul aromatic al ferocenului :



Fe^{2+}

64. De ce hidrogenarea naftalinei decurge în două trepte ; întîi la tetralină şi mult mai greu la decalină.

65. Cum se explică faptul că furfurolul se oxidează mai greu decît α-metilfuranul ?



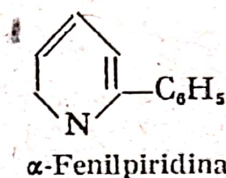
66. De ce furfurolul seamănă mult prin proprietățile sale cu benzaldehida în timp ce furanul este considerabil diferit de benzen.

67. De ce cumarona se hidrogenează ușor la dihidrocumaronă și cu mult mai greu la octahidrocumaronă ?

68. Cum se va comporta difenilenoxidul la hidrogenare ? Ca benzenul sau ca furanul ?

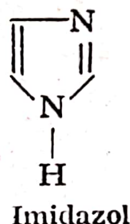
69. De ce difenilenoxidul nu se polimerizează în mediu acid, în timp ce furanul se polimerizează cu ușurință ?

70. De ce prin oxidarea cu $KMnO_4$ a α-fenilpiridinei se obține un acid carboxilic al piridinei, iar ciclul benzenic este distrus ?

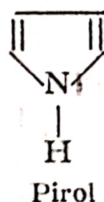


α-Fenilpiridina

71. De ce imidazolul nu se polimerizează sub influența acizilor tari iar pirolul se polimerizează cu ușurință ?



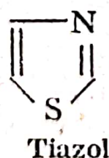
Imidazol



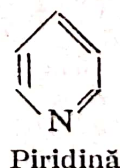
Pirol

72. Cum se explică faptul că prin tratarea benzimidazolului cu $KMnO_4$ se formează un acid dicarboxilic al imidazolului ?

73. Să se precizeze dacă tiazolul se aseamănă cu piridina. Care din cele două substanțe va avea caracter mai aromatic ?



Tiazol

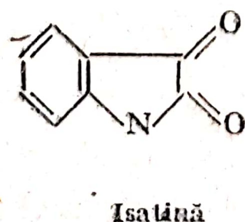


Piridină

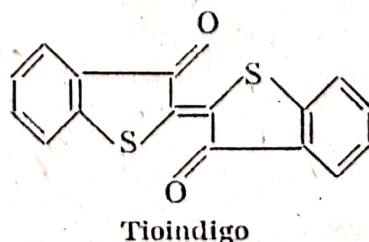
74. Cum va crește caracterul aromatic în seria compușilor analogi furanului prin înlocuirea heteroatomului cu congenerii oxigenului ?

75. Cum se explică faptul că energia de conjugare a tiofenului este de 28 kcal iar a furanului numai de 22 kcal ?

76. Cum se poate explica faptul că indigoul este ușor oxidabil la isatină iar tioindigoul este insensibil la oxidare ?



Isatină



Tioindigo

77. De ce α-hidroxitiofenul este instabil în timp ce compusul $\overset{\oplus}{K}\overset{\ominus}{O}OC-$[tiofen]$-OH$ este stabil ?

78. a) Ce compus va rezulta la tratarea $(CH_3)_2C=CH_2$ cu BrCl ?

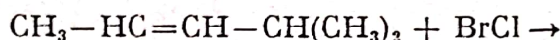
b) Dar la tratarea $CH_3-CH_2-CH=C\langle^{CH_3}_{CH_2-CH_2Cl}$ cu CII ?

79. Ce reacţie va avea loc mai uşor : $CH_3-CH=CH_2 + Br_2$ sau $COOH-CH=CH_2 + Br_2$?

80. Cum se explică faptul că $ClCH=CH_2$ prin adiţie de HCl formează $CHCl_2-CH_3$ în loc de CH_2Cl-CH_2Cl ?

81. Prin hidrogenarea parţială a compusului C≡C / C≡C (ciclu) se poate prepara CH=CH / CH=CH (ciclu) ?

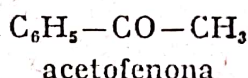
82. Care este rezultatul reacţiei :



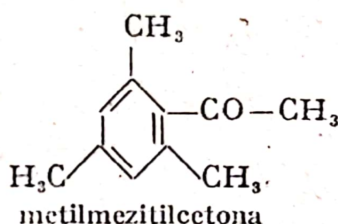
$$CH_3-HC=CH-CH(CH_3)_2 + BrCl \rightarrow$$

83. Să se explice motivul pentru care fenolii trisubstituiţi sînt agenţi inhibitori foarte activi în reacţiile radicalice.

84. Care substanţă va reacţiona mai uşor cu compuşii organomagnezieni : acetofenona sau metilmezitilcetona ?



$C_6H_5-CO-CH_3$
acetofenona

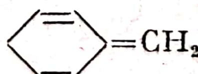


metilmezitilcetona

85. Care sînt motivele pentru care cetonele alifatice adiţionează HCN mult mai uşor decît cele aromatice ?

86. Cum se explică faptul că substanţa O[ciclu]=O reacţionează cu CH_3MgX sub formă cetonică dar nu reacţionează cu fenilhidrazina ?

87. De ce dienele cu structura de mai jos nu reacţionează după schema sintezei dien ?



88. De ce ciclopentadiena păstrată mult timp nu mai are proprietăţile ciclopentadienei proaspăt preparată ?

89. De ce 1,2,3,4-tetrafenilbutadiena nu reacţionează cu filodienele ?

90. De ce furanul reacţionează cu filodienele după schema Diels-Alder în timp ce pirolul adiţionează alchena în poziţia α ?

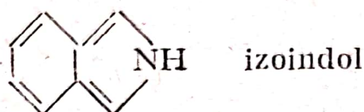
91. Poate reacţiona divinilacetilena cu ciclopentadiena ? Care va fi raportul molar în caz afirmativ ?

92. De ce dienele de tipul [ciclu]$=C-C=C$ nu reacţionează după schema Dien ?

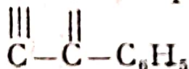
93. Care este motivul pentru care 2,3-diizopentil-1,3-butadiena nu reacţionează cu filodienele ?

94. De ce 1-clorbutadiena nu reacţionează cu anhidrida maleică ?

95. Cum se explică faptul că furanul poate reacţiona cu anhidrida maleică printr-o reacţie de tip Diels-Alder în timp ce tiofenul nu reacţionează astfel ?

96. De ce compusul  reacţionează cu filodienele în timp ce tiofenul nu reacţionează ?

97. De ce izoindolul poate reacţiona cu anhidrida maleică în timp ce atît indolul cît şi pirolul se comportă diferit ?



izoindol

98. Să se propună un mecanism plauzibil care să explice de ce la temperaturi de peste 800°C se formează prin cracarea alchanilor hidrocarburi aromatice ?

99. Să se scrie toţi compuşii rezultaţi prin reacţia ciclohexenei cu metilena ($:CH_2$).

100. Să se explice de ce adiţia metilenei la butena-2 are loc stereospecific, astfel că din 2-butenă *cis* rezultă *cis*-1,2-dimetil-ciclopentan iar din izomerul *trans* rezultă izomerul *trans* ciclopentan (*trans*-1,2-dimetil ciclopentan).

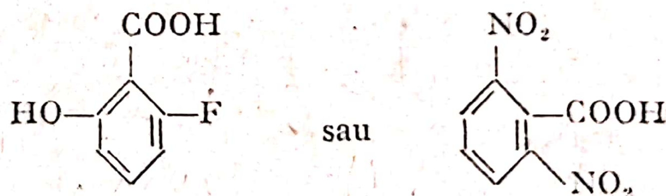
101. Să se scrie compuşii rezultaţi prin reacţia metilenei cu acroleină.

102. De ce derivaţii organomagnezieni ai pirolului, prin cuplare cu anhidridele acide, formează cetone cu grupa CO legată de carbonul pirolului şi nu de azot.

103. Se poate prepara compusul C—CH (≡ / =) C—C—C_6H_5 prin eliminarea a trei molecule de HBr din molecula 1-fenil, 2,3,4 tribrom ciclobutan ?

104. De ce la deshidratarea glicolului simplu se obţine dioxan şi nu etilenoxid ?

105. Care dintre cei doi acizi de mai jos se va esterifica mai uşor :



106. De ce acidul fenilacetic substituit în poziţiile *orto* cu NO_2 se esterifică mult mai uşor decît acidul benzoic, identic substituit în nucleu ?

107. Să se justifice multitudinea produşilor obţinuţi la cracarea n-heptanului.

108. De ce acidul α-piridincarboxilic se decarboxilează mult mai uşor decît acidul β-piridincarboxilic.

109. Să se explice de ce 2,4-dinitroclorbenzenul poate fi trecut în 2,4-dinitrofenol prin hidroliza simplă cu Na_2CO_3 în timp ce clorbenzenul trece în fenol abia la 300°C şi presiune mare, în mediu bazic puternic.

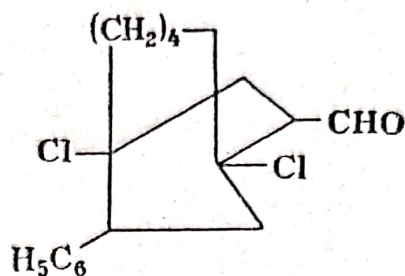
110. De ce 2,4,6-trinitroclorbenzenul poate fi transformat în acid picric chiar prin hidroliză cu apă rece ?

111. Cum se explică faptul că alcoolul benzilic este obţinut din clorură chiar la fierbere simplă, în timp ce fenolul se obţine din clor benzen doar la presiuni considerabile (350 at) 400°C ?

112. Cum se explică apariţia unui precipitat dacă se diluează soluţia ionului de trifenilmetil în acid sulfuric ?

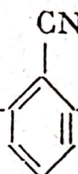
113. Să se explice decolorarea soluției și apariția unui precipitat la tratarea percloratului de trifenilmetil cu KOH.

114. De ce substanța de structură



nu precipită Hg_2Cl_2 la amestecarea cu soluție de $Hg_2(NO_3)_2$?

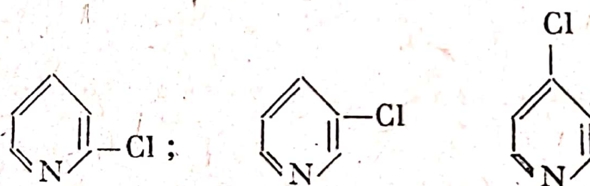
115. De ce și hidroliza aceluiași compus nu reușește decît cu mare dificultate?

116. Să se explice de ce nitrilul cu formula H_2C—  —COOH nu se hidrolizează în condiții normale.

117. De ce piridina este mai sensibilă la atacul nucleofil decît benzenul?

118. Care poziții vor fi favorizate reactanților nucleofili α, β sau γ în cazul piridinei?

119. Care dintre compușii de mai jos se va hidroliza mai ușor?



120. Ce produs principal se va forma prin reacția chinolinei cu $NaNH_2$?

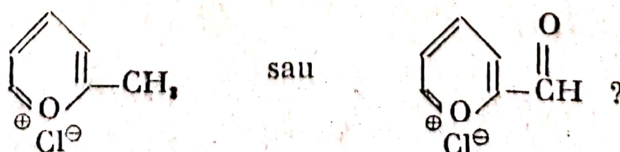
121. De ce furanul este complet inert față de reactanții nucleofili în timp ce cationul de piriliu este foarte ușor atacat, ambele cicluri avînd caracter aromatic?

122. De ce nu se poate obține α-hidroxifuran prin reacția α-clorfuranului cu KOH?

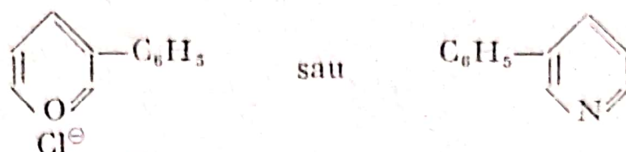
123. În ce poziții se vor lega reactanții nucleofili de nucleul piridinei? Să se explice răspunsul.

124. Să se explice motivul pentru care cationul de piriliu este mai sensibil la atacul agenților nucleofili decît piridina.

125. Care dintre cele două substanțe va fi mai stabilă:



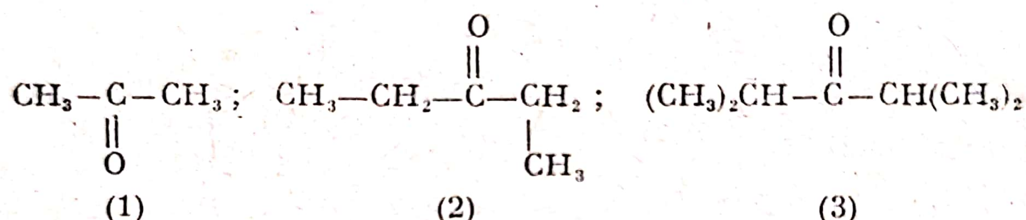
126. Care dintre cei doi compuşi de mai jos va reacţiona mai uşor cu aminele primare ?



127. De ce la tratarea clorurii de piriliu cu NaOH se va forma un procent mai mare de α-pseudobază decît de γ-pseudobază ?

128. Cum se explică faptul că la introducerea celui de-al doilea substituent în inelul benzenic, în condiţiile în care primul substituent este de ordinul întîi, se formează cu un randament mai mare izomerul *para*, în ciuda faptului că anumite calcule teoretice indică o densitate electronică crescută în poziţia *orto* faţă de poziţia *para* şi, în plus, poziţii *orto* sînt în număr de 2 iar poziţia *para* doar una ?

129. Care dintre cetonele de mai jos se va bromura cel mai uşor în poziţia alilică ?

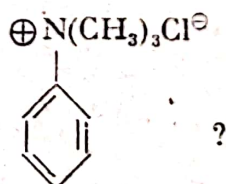


130. Să se dea o explicaţie faptului că eterii fenolilor se substituie electrofil în nucleu mai greu decît fenolul.

131. Se obţine izomerul *meta* la nitrarea compusului : $C_6H_5-CH=CH-CH=CH-NO_2$? Dacă da, în cantitate mai mare sau mai mică decît la nitrarea benzenului ?

132. În ce poziţie se va nitra compusul $C_6H_5-CF_3$?

133. Dar compusul :



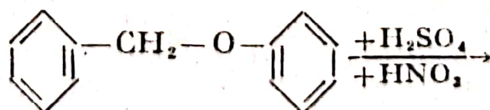
?

134. De ce se consideră că prin nitrarea compusului : $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NO_2$ nu se formează de loc izomer *meta* ?

135. Să se arate care este motivul pentru care la nitrarea derivaţilor benzenului monosubstituiţi cu grupe de efect +I (de ex. : grupele alchil) proporţia de formare a izomerului *meta* este foarte redusă.

136. Ce produs se va obţine la tratarea benzenului cu BrCl ? Dar cu ICl ? Să se explice răspunsurile.

137. Să se arate produsul de reacţie majoritar format. Explicaţi :



138. De ce fenilacetilena se nitrează predominant în poziţiile *orto-para*, în ciuda faptului că tripla legătură prezintă un efect −I ?

139. În ce poziţie se va nitra predominant compusul de mai jos, în prezenţa amestecului sulfonitric?

140. Să se explice de ce cloroformul formează în reacţia Friedel-Crafts cu benzenul trifenilmetan în timp ce tetraclorura de carbon formează trifenilclormetan în loc de tetrafenilmetan.

141. Cine va reacţiona mai uşor cu reactanţii electrolifi: benzenul sau piridina? Să se explice răspunsul.

142. De ce reactanţii electrofili intră uşor în poziţia β a piridinei şi nu în poziţia α sau γ.

143. De ce piridina se substituie foarte greu cu gruparea nitro pe cînd piridina-N-oxidul cu structura se substituie la fel de uşor ca benzenul.

144. Să se explice de ce acidul barbituric este sensibil faţă de reactanţii electrofili în timp ce 2,4,6-trimetilpiridina este complet rezistentă faţă de amestecul sulfonitric.

145. De ce nitrarea chinolinei duce la produşi de substituţie ai nucleului benzenic şi nu ai nucleului piridinic?

146. De ce metilpirolul poate reacţiona cu CH_3Cl în timp ce pirolul nu reacţionează?

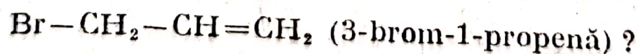
147. Să se explice de ce substituţia în nucleul indolului, în reacţia de formare a compusului organomagnezian are loc la carbonul β şi nu la carbonul α, ca în cazul pirolului?

148. De ce poziţia β a indolului este activă, în timp ce la pirol poziţia α este activată.

149. Cum se explică faptul că (furan)—CH=N—OH poate fi nitrat cu amestec sulfonitric fără a se rezinifica?

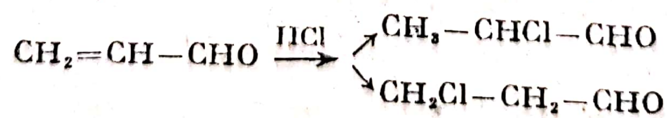
6.4. SCHEME DE REACŢIE

1. Ce compus se va forma prin adiţia de HCl la compusul:



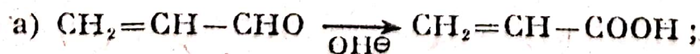
$Br-CH_2-CH=CH_2$ (3-brom-1-propenă)?

2. Care dintre produsele reacţiei menţionate este majoritar:

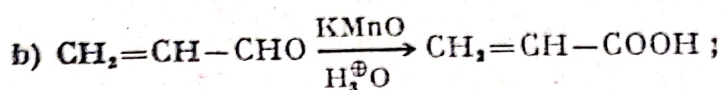


$$CH_2=CH-CHO \xrightarrow{HCl} \begin{cases} CH_3-CHCl-CHO \\ CH_2Cl-CH_2-CHO \end{cases}$$

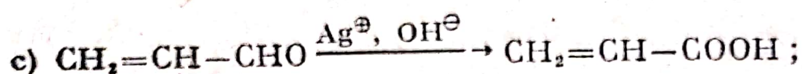
3. Care dintre reacţiile de mai jos este corectă şi care nu:



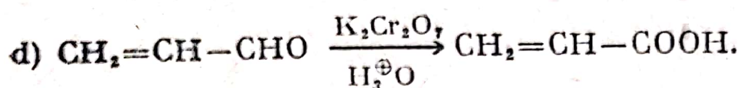
a) $CH_2=CH-CHO \xrightarrow[OH^{\ominus}]{} CH_2=CH-COOH$;



$$b)\ CH_2{=}CH{-}CHO \xrightarrow[H_3^{\oplus}O]{KMnO} CH_2{=}CH{-}COOH\,;$$

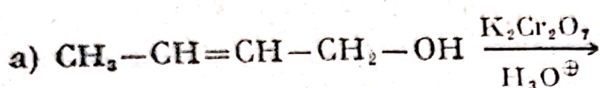


$$c)\ CH_2{=}CH{-}CHO \xrightarrow{Ag^{\oplus},\ OH^{\ominus}} CH_2{=}CH{-}COOH\,;$$

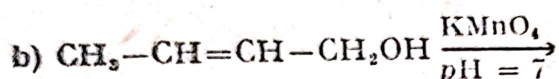


$$d)\ CH_2{=}CH{-}CHO \xrightarrow[H_3^{\oplus}O]{K_2Cr_2O_7} CH_2{=}CH{-}COOH.$$

4. Să se compare reacţiile de mai jos şi să se explice diferenţele existente:

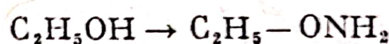


$$a)\ CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}OH \xrightarrow[H_3O^{\oplus}]{K_2Cr_2O_7}$$



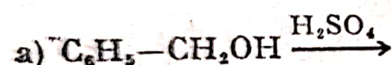
$$b)\ CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2OH \xrightarrow[pH\ =\ 7]{KMnO_4}$$

5. Să se completeze reacţiile de mai jos:

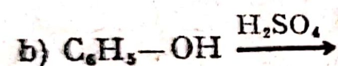


$$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5{-}ONH_2$$

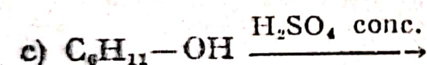
6. Să se completeze următoarele reacţii:



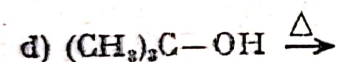
$$a)\ C_6H_5{-}CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4}$$



$$b)\ C_6H_5{-}OH \xrightarrow{H_2SO_4}$$



$$c)\ C_6H_{11}{-}OH \xrightarrow{H_2SO_4\ conc.}$$



$$d)\ (CH_3)_3C{-}OH \xrightarrow{\Delta}$$

7. De ce la obţinerea eterului etilic fără pierderi din alcool etilic se preferă sinteza Williamson iar la obţinerea dimetileterului fără pierderi se lucrează la temperatură ridicată în cataliză acidă?

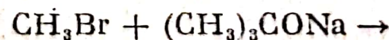
8. De ce deshidratarea în cataliză acidă este inaplicabilă la obţinerea eterilor micşti?

9. Care dintre reacţiile de mai jos este mai avantajoasă pentru prepararea anisolului,

$$CH_3I + C_6H_5ONa \rightarrow$$

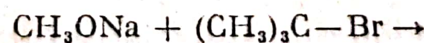
$$CH_3ONa + C_6H_5I \rightarrow$$

10. Aceeaşi întrebare pentru prepararea metil-*tert*-butileterului:



$$CH_3Br + (CH_3)_3CONa \rightarrow$$

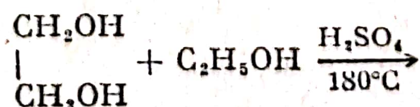
sau



$$CH_3ONa + (CH_3)_3C{-}Br \rightarrow$$

11. De ce nu este comodă reacţia de obţinere a alcoolilor dihidroxilic i din compuşi dihalogenaţi şi se preferă industrial, hidroliza diesterilor acetici?

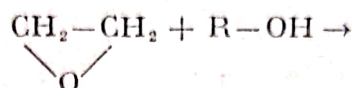
12. Să se scrie toţi produşii care se obţin în amestecul rezultat din reacţia:

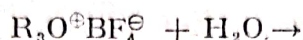


$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + C_2H_5OH \xrightarrow[180°C]{H_2SO_4}$$

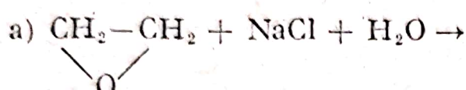
13. Ce se întîmplă la amestecarea alcoolului benzilic cu acid clorhidric ?

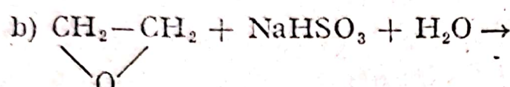
14. Să se completeze şi să se comenteze reacţiile de mai jos :



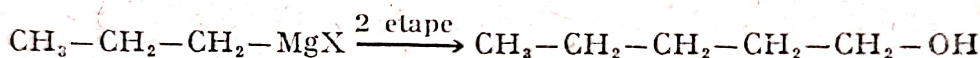


15. Completaţi reacţiile :





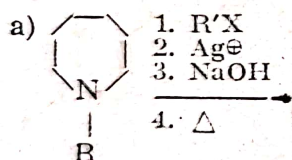
16. Să se completeze schema de reacţii de mai jos :

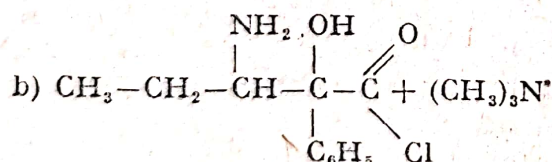


17. Ce compuşi se vor obţine la oxidarea 1,3-propandiolului ?

18. De ce nu se foloseşte metoda Hofmann de obţinere a aminelor decît în cazuri foarte rare ?

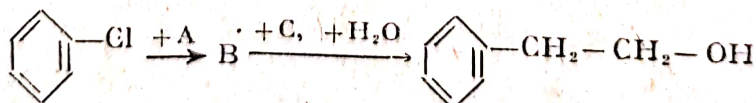
19. Să se completeze reacţiile de mai jos :



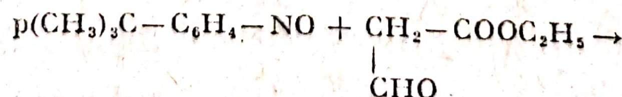


20. Ce compuşi se vor forma în urma ozonizării urmate de hidroliză a ortoxilenului şi în ce raport se vor găsi ei ? Ce problemă teoretică se poate rezolva cu ajutorul acestei reacţii ?

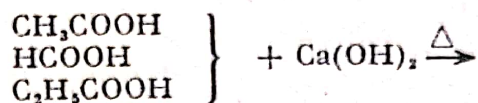
21. Să se completeze reacţia următoare :



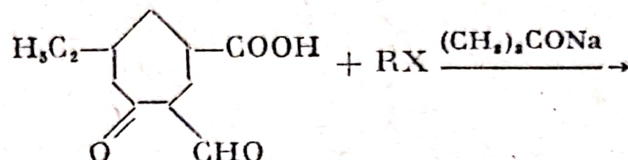
22. Să se scrie produsul următoarei reacţii :



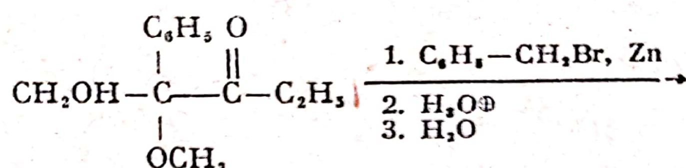
23. Să se scrie produsele formate în urma reacţiilor:



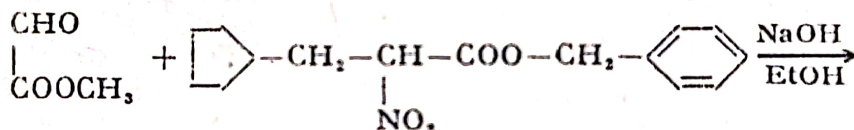
24. Să se completeze şi să se justifice următoarea reacţie:



25. Care este rezultatul reacţiei:

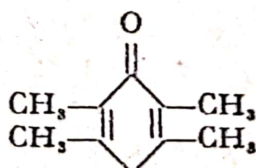


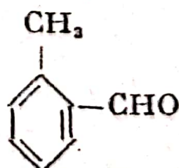
26. Care va fi compusul rezultat din reacţia în mediu bazic de NaOH sau de alcoxid a compuşilor de mai jos:



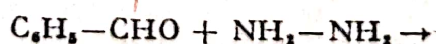
Există posibilitatea de a se obţine doi compuşi izomeri?

27. De ce compusul de mai jos nu suferă nici reacţii de cetolizare, nici reacţie Canizzaro în mediu bazic?

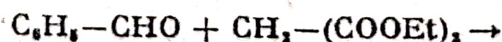


28. Ce rezultă la amestecarea compusului:  cu amestec sulfonitric?

29. Să se completeze reacţiile de mai jos:

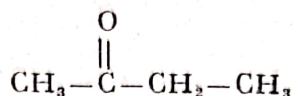

$C_6H_5-CHO + NH_2-NH_2 \rightarrow$

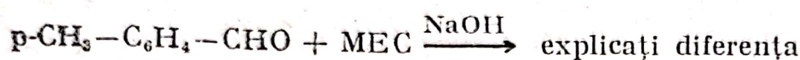
$C_6H_5-CHO + C_6H_5-MgBr$, apoi $H_2O \rightarrow$


$C_6H_5-CHO + CH_2-(COOEt)_2 \rightarrow$

30. Completați reacțiile de mai jos:

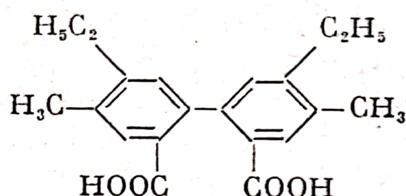
unde MEC este:





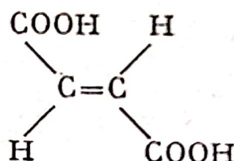
explicați diferența

31. Ce se formează la încălzirea compusului:

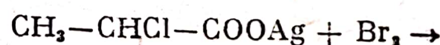


dar a acidului $HOOC-C_6H_4-COOH$?

32. Ce se formează la încălzirea compusului de mai jos în prezența luminii?



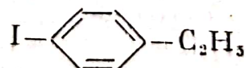
33. Ce compus se va obține în reacția de mai jos?



34. Cunoașteți o reacție prin care să se treacă de la un derivat al unei aldehide la un derivat al acidului corespunzător fără a se folosi metoda oxidativă?

35. Ce se formează la sulfonarea compusului?

36. Care este compusul majoritar rezultat la nitrarea compusului?



37. Ce se întîmplă la amestecarea amidelor cu azotit de Na în mediu acid? Să se scrie reacția. Dar în cazul celor disubstituite?

38. Să se scrie reacțiile de hidroliză a N-bromftalimidei și a bromurii de alil? Cum se explică faptul că bromul apare în stări de oxidare diferite?

39. Se poate obține din cianura de metil compusul $CH_3-CH=NH$ printr-o singură reacție? Să se explice răspunsul.

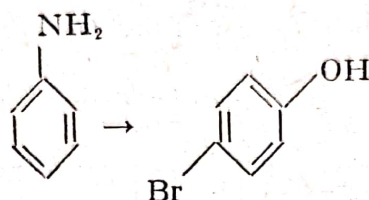
40. Cum se explică faptul că nu este recomandabil să se păstreze cianura de potasiu în recipiente deschise în încăperile în care se lucrează?

41. Cum se explică formarea de dimeri în cazul hidrogenării cu sodiu și alcool a combinațiilor carbonilice α, β nesaturate ?
42. Să se scrie compusul care se formează la tratarea anhidridei maleice cu diciclohexenilacetilena.
43. Ce compus se va forma prin tratarea butadienei cu acid maleic ? Dar cu acid fumaric ? Prin ce se vor deosebi cei doi compuși ?
44. Ce aplicație în sintezele organice poate oferi o reacție Diels-Alder reversibilă, după aceeași schemă ?
45. Ce compus se va forma la tratarea vinil-propil-cetonei cu clorură de etil magneziu (în eter etilic) urmată de hidroliză ? De ce ?
46. Să se propună o metodă de titrare a aminoacizilor, știind că datorită caracterului lor de tampon nu pot fi titrați direct prin metodele obișnuite cunoscute.
47. Ce se va întîmpla dacă se încălzește sodiu metalic cu furan ?
48. De ce, după ședere la aer și lumină, pirolul devine roșu-brun cînd el proaspăt preparat este incolor ?
49. Ce se obține la tratarea piridinei cu ozon și hidroliza produsului obținut ?
50. Să se explice de ce complexul cuprului cu glicolul nu este distrus în prezență de KOH dar se distruge repede la adăugarea unei soluții de $(NH_4)_2S$.

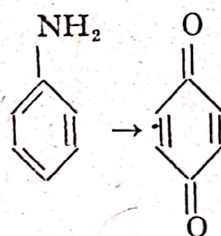
6.5. SINTEZE

1. Să se prepare 1-pentenă pornind de la propenă ca singura sursă de substanță organică.
2. Să se scrie schema reacțiilor necesare pentru a trece din ciclohexenă în ciclohexandienă.
3. Să se scrie succesiunea preparării compusului $CH_3-C\equiv C-C\equiv C=CH_3$ pornind de la CH_2Cl_2 și CH_3Cl ca singure surse de substanță organică.
4. Să se propună o metodă de obținere a ciclohexil-benzenului pornind de la ciclohexanol și substanțe anorganice.
5. Cum se poate obține etena prin degradări Hofmann ale metil-etil-butil-aminei ?
6. Să se propună o metodă de obținere a metilalenei pornind de la acroleină și folosind doar un singur compus organic pe lîngă orice compus anorganic.
7. Să se sintetizeze 4-metil-3-heptena din alcool izopropilic și metanol ca singure surse de substanță organică.
8. Să se propună două metode diferite de sinteză a benzenului Dewar sau, eventual, a unui derivat al său, pornind de la orice compus organic stabil.
9. Să se prepare metil-dipropil-carbinolul din *n*-propanol avînd la dispoziție eter etilic și metanol.
10. Să se prepare metil-etil-propil-carbinolul din propanol, izobutanol și orice reactiv anorganic necesar.
11. Să se obțină propil-izobutil-carbinolul folosind ca materie organică doar *n*-butanolul.
12. Se poate prepara metil-etil-carbinolul fără a folosi nici o substanță organică ?
13. Să se sintetizeze tripropilcarbinolul cu ajutorul metanolului, a etenei și oricărei alte substanțe anorganice.
14. Să se prepare compusul cu structura următoare printr-o singură reacție folosind și alcoolul alilic: (ciclohexenă)$-CH_2OH$

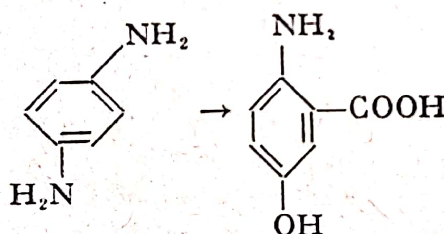
15. Să se prepare 2,4-hexandiolul fără a întrebuința nici un reactiv organic.
16. Cum se poate trece izomerul (R) $CH_3-CH_2-CHOH-CH_3$ în antipodul său. optic ?
17. Să se sintetizeze propil-sec butileterul folosind acidul butiric ca singură substanță organică.
18. Să se sintetizeze tripropil-metil-propileterul din metanol și etenă, împreună cu alte substanțe anorganice.
19. Să se prepare etil-ciclopentileterul folosind acidul adipic ca singură substanță organică.
20. Să se sintetizeze sec-butil-fenileterul numai cu ajutorul benzenului și al alcoolului *n*-butilic.
21. Să se prepare *terț*-butilamina pornind de la acidul izovalerianic (acid trimetil-acetic).
22. Să se prepare vinilamina pornind de la etenă și fără a folosi reactivi organici.
23. Să se sintetizeze 2,4,6-trinitroanilină pornind de la clorbenzen.
24. Să se sintetizeze N,N-dipropil-benzilamină pornind de la benzaldehidă.
25. Să se obțină trietilanilina pornind de la anilină și etenă.
26. Să se sintetizeze 1-amino-3-pentena pornind de la butadienă.
27. Să se sintetizeze etilamina pornind de la alcoolul *n*-propilic.
28. Să se sintetizeze butilamina pornind de la alcoolul propilic.
29. Să se obțină 1,6-dinitro-4-clorfenolul pornind de la clorbenzen.
30. Să se propună o metodă de obținere a benzaldehidei din clorură de benzoil fără a folosi alți reactivi organici.
31. Să se prepare 2-metil-3,4-dipropilpentanona pornind de la esterul dipropilic al acidului 3,4-dipropiladipic.
32. Să se prepare izopropil-izobutilcetona folosind doar *n*-butanol ca substanță organică și orice substanță anorganică necesară.
33. Să se sintetizeze metil-butilcetona printr-o condensare de tip Claisen, împreună cu alte etape.
34. Să se sintetizeze 3-metil-4-heptanona din alcool metilic.
35. Să se sintetizeze butil-fenilcetona prin (cel mult) două reacții. Să se aleagă în așa fel reactivii încît randamentul să fie maxim.
36. Să se sintetizeze ciclohexanona din ciclopentanonă.
37. Să se sintetizeze ciclopentanona din ciclohexanonă.
38. Să se obțină acidul α-hidroxi-β-metil-γ-aminobutanoic fără a folosi substanțe organice.
39. Să se sintetizeze acidul piruvic pornind numai de la substanțe anorganice (prin două metode).
40. Să se sintetizeze acidul α-etilpentanoic din . id malonic și etilenă.
41. Să se sintetizeze acidul antranilic pornind de la acidul *orto*-metilbenzoic.
42. Să se sintetizeze acidul 3-metilciclobutancarboxilic folosind esterul malonic.
43. Să se sintetizeze acidul propionic din acidul acetic folosind o condensare a ionului de enolat.
44. Să se scrie schema de preparare a acetatului de neopentil plecînd de la acetonă.
45. Să se sintetizeze acetatul de 4-metil-heptil pornind de la acetatul de etil.
46. Să se prepare compusul $CH_3-O-CO-CH_2-CH_2-COCl$ din acid succinic.
47. Să se sintetizeze N-butanoilanilina din acidul benzoic.
48. Să se sintetizeze N, N-dimetilamida acidului β, β'-difenilpropionic pornind de la N, N'-dimetilamida acidului cinamic.
49. Să se sintetizeze dicianul pornind de a acidul malonic.

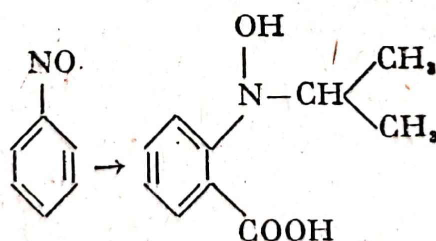
50. Să se sintetizeze compusul  pornind numai de la substanțe anorganice.

51. Să se completeze reacția de mai jos și să se specifice fiecare transformare:

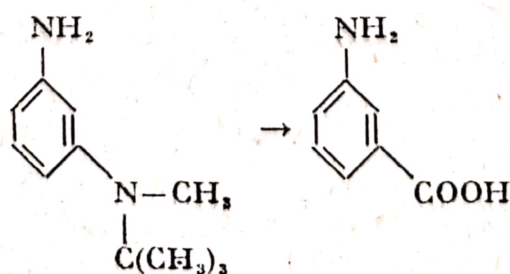


52. Să se completeze reacțiile de mai jos:





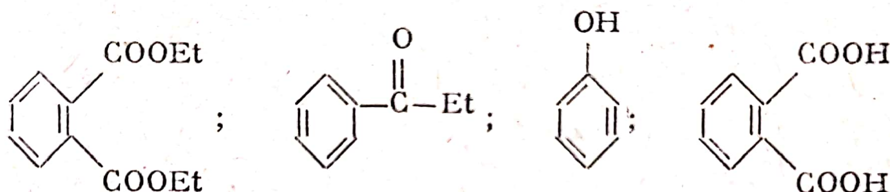
53. Să se propună o schemă de reacții care să transforme reactantul inițial în produsul cerut



54. Să se completeze schema de reacție:

6.6. SEPARĂRI — IDENTIFICĂRI

1. Cum se separă chimic acizii *cis* și *trans* 1,2-ciclohexandicarboxilici ?
2. Să se propună o metodă de identificare-separare a pentinei-1 de pentina-2 ?
3. a) Să se găsească două metode diferite de a separa 1-pentena de 2-pentină într-un amestec echimolar.
b) Să se arate o metodă de separare a amestecurilor 1-pentenă și 1-pentină..
4. Să se separe în componente un amestec format din 3-clor-1-butina, 1-clor-2-butina și butan.
5. Să se separe în componente un amestec de fenol, alcool amilic și acid acetic.
6. Să se separe fenolul de benzen avînd la dispoziție o pîlnie de separare și reactivi diferiți.
7. Se poate separa anilina de fenol cu ajutorul $NaNO_2$ în mediu acid ?
8. Să se separe un amestec de clorbenzen, fenol, acid propionic și acetonă.
9. Cum se separă pentena dintr-un amestec de pentenă și fenol ? cu Br_2 sau cu NaOH ?
10. Să se separe un amestec format din

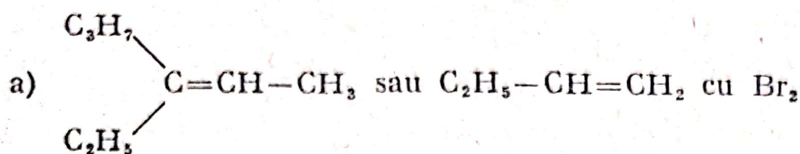


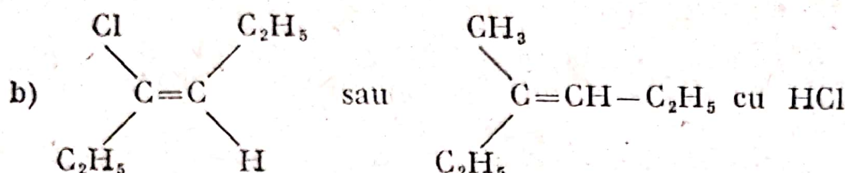
11. Să se separe benzofenona dintr-un amestec de acetofenonă și benzofenonă.
12. Să se izoleze dimetilanilina dintr-un amestec de dimetilanilină, 2-clorciclohexilamină și ciclopentilamină.
13. Să se separe un amestec de anilină, ciclohexilanilină, acetat de etil și benzen, fără a recupera anilina.
14. Să se propună două metode de separare a chinolinei de piperidină.
15. Cum se poate identifica prezența acidului *orto*-ftalic într-un amestec de acizi *orto*, *meta* și *para* ftalici.
16. Să se izoleze diterțbutilcetona dintr-un amestec în care se mai găsesc și 2-hexanona și hexanal.
17. Să se separe în componente un amestec anhidru de trei amine izomere ; primară, secundară și terțiară.
18. Să se separe în componente un amestec de pirol, tiofen și furan.
19. Să se identifice componentele unui amestec de uree, glucoză și acid benzoic în stare solidă. Aveți la dispoziție α-naftol pe lîngă orice reactiv anorganic. Se cere numai identificarea funcțiunii respective.

6.7. MECANISME DE REACȚIE

1. De ce se folosesc cantități infime de brom atunci cînd se efectuează transformările izomerului *cis* în cel *trans*, în prezența luminii ?
2. Considerați cele trei posibilități de hidrogen a 2-clorbutadienei ; Care reacție va fi mai favorizată ?

3. Luînd în considerație stabilitatea intermediarului format în prima treaptă, să se arate care dintre reacțiile de mai jos decurg mai rapid:



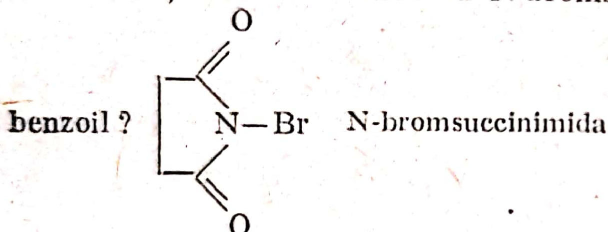


c) Hidrogenarea catalitică a *cis*-2-pentenei sau a *trans*-2-pentenei.

4. Să se propună un mecanism care să explice obținerea toluenului și a xilenilor din benzen în prezența acetatului de plumb tetravalent.

5. Să se explice comportarea benzenului și a antracenului față de N-bromsuccinimidă sau de N-bromacetamidă.

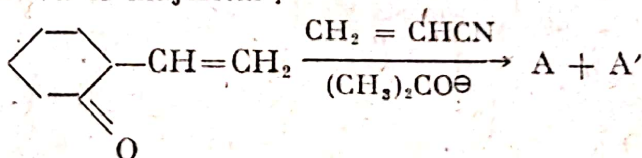
6. Reacționează toluenul cu N-bromsuccinimida în prezența urmelor de peroxid de benzoil?



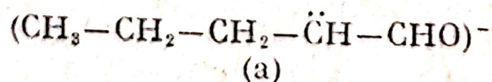
7. Cum se explică faptul că toluenul nu reacționează cu N-bromsuccimida în timp ce *p*-nitrotoluenul reacționează?

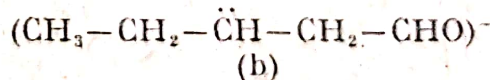
8. Cum se explică faptul că la clorura acidului benzoic în lipsă de $AlCl_3$ și în prezența luminii se formează cantități aproximativ egale de acid monoclorbenzoic sub formă de izomer *orto*, *meta* și *para*?

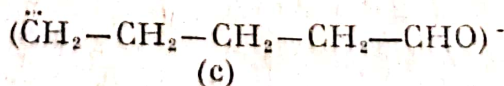
9. Să se explice mersul următoarei reacții și să se stabilească produsele formate precum și care din ele va fi majoritar:



10. Care dintre anionii de mai jos se va forma la tratarea aldehidei valerianice cu o bază tare?







11. Din măsurătorile experimentale s-a constatat că un compus carbonilic se halogenează în poziția α și suferă aldolizare (cetolizare) cu aceeași viteză, dacă condițiile de reacție sînt identice (respectiv cataliză bazică), deși reactanții sînt mult diferiți; Să se explice acest fenomen.

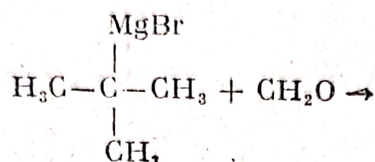
12. a) Cum va decurge mai ușor bromurarea rezorcinei; în apă sau eter?
b) Se vor forma aceeași produși de reacție majoritari în cei doi solvenți?

13. Cum explicaţi că viteza de bromurare a toluenului cu brom în cantităţi mici este egală cu viteza bromurării cu N-bromsuccinimidă ?

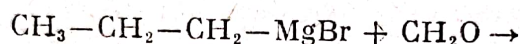
14. Care este etapa intermediară în reacţia de condensare a compuşilor carbonilici, cu esterii α-halogenaţi în prezenţa zincului, care poate explica formarea hidroxiesterului ?

15. Ce catalizator trebuie folosit la reacţia compuşilor carbonilici cu acid cianhidric: bazic sau acid ?

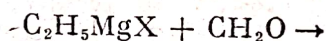
16. Care reacţie va decurge mai uşor:



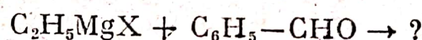
sau



17. Ce reacţie va decurge mai uşor:



sau

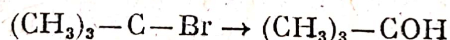


18. Se poate alcătui o ordine de descreştere a reactivităţii derivaţilor Grignard faţă de carbonili în funcţie de poziţia metalului în catenă ? Să se argumenteze răspunsul.

19. Din ce cauză, după efectuarea reacţiei dintre un compus Grignard şi o cetonă, se preferă hidroliza alcoxidului obţinut cu NH_4Cl în loc de acizi minerali, exemplu HCl, H_2SO_4 ?

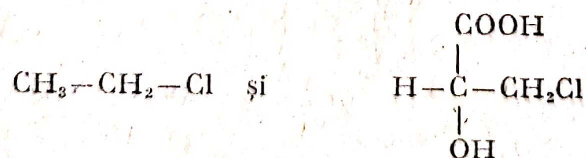
20. În ce mediu se va realiza mai uşor hidroliza clorbenzenului ; bazic sau acid ?

21. Aceeaşi întrebare pentru transformarea:



22. Să se comenteze posibilitatea separării celor doi derivaţi halogenaţi de mai jos $(C_6H_5)_2-CHCl$ şi $(C_6H_{11})_2-CHCl$ cu ajutorul KCN şi a unui acid sau a unei baze. Prezentaţi mecanismul reacţiei efectuate.

23. Care dintre cele două substanţe se va hidroliza mai uşor în mediu bazic ? dar în mediu acid ?



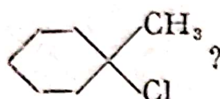
24. De ce hidroliza clorurii de *terţ*butil decurge mult mai uşor în solvenţi polari decît în benzen.

25. În cazul aceleeaşi reacţii s-a constatat că viteza de reacţie este constantă în mediu acid sau bazic. Să se explice fenomenul !

26. Să se dea o explicaţie faptului că la obţinerea alcoolului etilic din clorură de etil, viteza de reacţie este aproape aceeaşi atît în benzen cît şi în apă, în condiţii de concentraţie de bază egale.

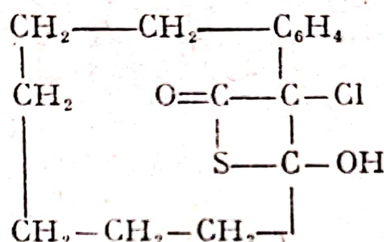
27. De ce cianurarea compusului $NH_2-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle COOH}{C}}-CH_2Cl$ decurge independent de pH-ul mediului, deşi carbocationul rezultat este destabilizat datorită efectelor inductive atractive şi ar fi de aşteptat o reacţie după mecanismul SN 2 ?

28. De ce compusul (ciclopentan cu CH_3 şi Cl) se hidrolizează cu mult mai uşor decît compusul



?

29. De ce substanţa de mai jos se hidrolizează cu viteză foarte mică, chiar în prezenţa unei concentraţii mari de ioni OH^- ?



30. De ce hidroliza cloroformului nu decurge decît foarte încet în mediu acid ?

31. a) Cum se explică faptul că viteza de hidroliză a bromurii de hexil este de 30 de ori mai mare decît a clorurii, în aceleaşi condiţii ?

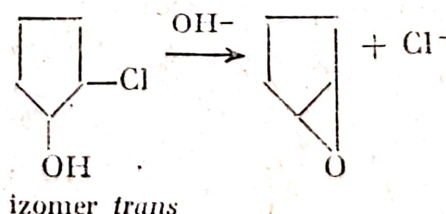
b) Să se dea o explicaţie faptului că raportul de formare a hexanolului şi a hexenei este însă constant pentru ambii halogeni.

32. Cu ce mecanism se hidrolizează esterul $CH_3-CHBr-COO-C_2H_5$?

33. Cum se poate explica că la eliminarea de apă dintr-un alcool secundar viteza de reacţie depinde şi de concentraţia bazei, în cazul în care se foloseşte o bază tare, iar în cazul în care se foloseşte o bază slabă, viteza de reacţie nu depinde de concentraţia ei ?

34. De ce reacţiile de substituţie nucleofilă unimoleculară nu pot avea loc în fază gazoasă ?

35. Să se propună un mecanism pentru reacţia :



izomer *trans*

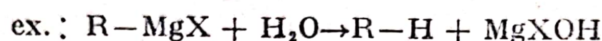
36. Cum se explică faptul că iperita cu structura $S(CH_2CH_2Cl)_2$ se hidrolizează după un mecanism unimolecular, viteza sa de reacţie fiind independentă de $[OH^-]$, fapt necaracteristic pentru derivaţii halogenaţi primari.

37. Să se explice faptul că iperita este toxică pentru organismul animal.

38. Să se propună un mecanism pentru reacţia epoxizilor disubstituiţi cu alcooli, în mediu acid.

39. De ce inversia Walden nu poate avea loc decît într-o reacţie cu cinetică de ordinul II ?

40. Să se dea o explicaţie faptului că substituţiile nucleofile ce decurg după mecanismul SN1, la carbon asimetric, nu racemizează reactantul în proporţie de 100%.
41. Să se explice faptul că sărurile alcaline ale acidului maleic reacţionează la fel ca sărurile acidului fumaric faţă de brom, şi nu stereospecific ca acidul liber.
42. De ce esterul $CH_3-CHBr-COOC_2H_5$ îşi păstrează configuraţia fără a se racemiza în cazul hidrolizei cu Ag_2O ?
43. Să se propună un mecanism care să explice formarea alcoolilor secundari din eteri benzilici şi alilici în prezenţa compuşilor organometalici ai litiului.
44. De ce în reacţia Friedel-Crafts alchilarea cu derivaţi halogenaţi terţiari decurge mai repede, iar cu derivaţi halogenaţi primari mai greu ?
45. Cum explicaţi că în cazul SE bimoleculare la carbon saturat reacţia nu decurge de obicei cu inversarea configuraţiei ?



$$\text{ex.: } R-MgX + H_2O \rightarrow R-H + MgXOH$$

46. De ce în cazul unei reacţii care poate decurge şi ca eliminare şi ca substituţie nucleofilă, raportul dintre cantităţile de produşi formaţi prin cele două mecanisme E/SN este mai mare în cazul mecanismului bimolecular decît în cazul celui unimolecular ?
47. Este aplicabilă sinteza Williamson a eterilor folosind derivaţi halogenaţi terţiari ?
48. Cum se explică formarea preferenţială (nu totală) a cetonelor cu grupa carbonil vecină unui carbon terţiar, la hidratarea alchinelor de forma $R-C\equiv C-R'$, unde R este un radical legat printr-un carbon secundar iar R′ un radical legat printr-un carbon terţiar ?
49. Să se explice faptul că acidul p-hidroxibenzoic se esterifică mai greu decît acidul benzoic în absenţa acidului clorhidric, şi mai uşor decît acesta în prezenţa acidului clorhidric.
50. Cum se explică faptul că la tratarea toluenului cu amestec nitrant în prezenţa luminii se formează şi o cantitate mică de *m*-nitrotoluen ?
51. De ce la bromurarea piridinei se obţin produşi diferiţi în funcţie de temperatură, astfel: la 300°C se obţin 3,5 dibrompiridină iar la 500°C se obţine 2,4,6-tribrompiridină ?

6.8.1. Aplicaţii de calcul stoichiometric

1. Se pot găsi doi compuşi din seria alchinelor între a căror mase moleculare să existe relaţia $M_1 = 2M_2$? Aceeaşi întrebare pentru alcani şi alchene.
2. Se dă un amestec de *K* alchene în stare gazoasă şi hidrogen, de volum A_1. Se face combustia amestecului cu oxigen în cantitate stoichiometrică şi se observă că volumul gazelor combustibile împreună cu al oxigenului este egal cu volumul rezultat, apa fiind în stare de vapori. Să se determine masa vaporilor de apă obţinuţi.
3. Se dă un amestec de hidrogen şi *k* alchine gazoase ce ocupă A_1. Să se calculeze volumul vaporilor de apă rezultaţi prin combustia cu cantitatea stoichiometrică de oxigen dacă volumul este egal cu volumul produşilor reacţiei de ardere.
4. Să se calculeze volumul de CO_2 rezultat la combustia a *V* l, dintr-un amestec de hidrogen şi n-alcani gazoşi în cantitate stoichiometrică de oxigen, ştiind că volumul gazelor intrate în reacţie este egal cu volumul gazelor rezultate, apa fiind în stare de vapori. Să se calculeze, de asemenea, şi volumul vaporilor de apă rezultaţi în aceleaşi condiţii.
5. Se consideră obţinerea benzenului din acetilenă. Cunoscînd entalpiile libere de formare pentru benzen şi acetilenă în funcţie de temperatură (°K) se cere:
a) entalpia liberă de reacţie în funcţie de temperatură;
b) la ce temperatură se atinge echilibrul termodinamic;

c) cîte soluţii reale se obţin pentru gradul de disociere al benzenului, la echilibru; să se demonstreze afirmaţia făcută:

$$G^\circ_{C_2H_2} = 53\,350 - 12{,}7\ T$$

$$G^\circ_{C_6H_6} = 17\,200 + 43\ T$$

6. Un amestec de gaze combustibile formate din hidrogen, etan, butan şi tetrametiletan ocupă în condiţii standard (25°C şi 1 at) un volum de 268,9641 cm^3.

După combustie cu cantitatea calculată de oxigen se observă că volumul nou format nu diferă de cel anterior, apa fiind în stare de vapori, iar temperaturile fiind egale.

Care este volumul de CO_2 obţinut? (în condiţii normale).

Ce volum de CO_2 se obţine dacă în loc de hidrogen amestecul ar conţine CO?

7. Ce relaţie există între volumul de hidrogen şi volumul unui amestec de hidrogen şi alte hidrocarburi gazoase aparţinînd aceleeaşi serii omologe, astfel ca la combustia în cantitate stoichiometrică de oxigen volumul obţinut să nu varieze.

Să se dea rezultatul în funcţie de K — cifra de nesaturare a hidrocarburilor considerînd pentru alcani $K = 1$, pentru alchene $K = 2$ etc. şi în funcţie de volumele hidrocarburilor şi a atomilor de carbon din fiecare.

8. O substanţă organică ternară, conţinînd şi azot în moleculă adiţionează un acid halogenat în condiţii obişnuite pentru a forma o altă substanţă cu densitatea vaporilor de 4,273356 faţă de aer. Prin adiţie procentul de azot din moleculă variază cu 8,382268%.

Să se deducă formula de structură a substanţei iniţiale ştiind că prin ozonoliză şi hidratare rezultă compuşi cu acelaşi număr de atomi de carbon.

9. 853,33 cm^3 dintr-un amestec de două hidrocarburi din aceeaşi serie şi oxigen, se află la 127°C şi 1,5 at.

După trecerea scînteii electrice presiunea din vas creşte cu 2,50% şi la trecerea amestecului nou obţinut printr-un vas cu hidroxid de potasiu se absorb 175,042 cm^3 (în condiţiile date).

Care sînt cele două hidrocarburi din amestec şi în ce raport molar se găsesc una faţă de alta, ştiind raportul maselor lor moleculare, este: 1:2 şi că oxigenul a fost luat în triplu exces.

Cîte soluţii se vor obţine?

10. Un compus organic ternar monofuncţional saturat care conţine şi oxigen reacţionează cu un mol hidracid.

Prin reducerea catalitică a compusului iniţial procentul de hidrogen variază cu 2,988553%.

Considerînd M_1 masa moleculară a compusului rezultat prin reacţia cu hidracidul şi M_2 masa moleculară a compusului rezultat după hidroliza compusului M_1 şi cunoscînd că substanţa iniţială nu depune oglindă de argint în prezenţa reactivului Tollens se cere determinarea formulei de structură a substanţei iniţiale şi determinarea hidracidului.

Se cunoaşte în plus relaţia $M_1 < M_2$.

11. Să se calculeze numărul S_n de compuşi (ţinînd seama de toţi izomerii existenţi) prezenţi în produşii de reacţie rezultaţi la tratarea cu sodiu metalic a unui amestec din primii „n" derivaţi vic-dihalogenaţi din seria alcanilor ştiind că primul termen este 1,2-dicloretanul şi că toţi ceilalţi omologi prezintă un atom de halogen la capătul catenei.

Se va da rezultatul în funcţie de n.

12. Se dă un amestec de volum A cm^3 conţinînd hidrogen şi o hidrocarbură oarecare. Se amestecă acest volum cu B cm^3 oxigen, ceea ce reprezintă cantitatea strict necesară arderii amestecului iniţial, obţinîndu-se C cm^3 CO_2.

a) Să se arate că există un sistem de trei valori date lui A, B şi C pentru care toţi alcanii sînt soluţii ale problemei.

b) Să se arate că există o infinitate de astfel de sisteme de valori pentru care toţi alcanii sînt soluţii ale problemei.

c) Să se arate că proprietăţile găsite la punctele *a* şi *b* nu sînt valabile pentru altă serie de hidrocarburi.

13. Un ester a fost preparat dintr-un acid monocarboxilic saturat şi dintr-un alcool monohidroxilic saturat.

Ştiind că eterul are densitatea 4,498 (faţă de aer) şi că prin tratare cu NaOH se obţine o sare cu masa 11/13 din masa esterului, se cere formula sa dezvoltată.

14. Un amestec, în greutate de 88 g, de două elemente bivalente este supus reacţiei cu carbonul la temperatura arcului electric. Produsele rezultate sînt hidrolizate, obţinîndu-se un amestec de gaze şi un reziduu solid, solubil doar parţial în apă.

Prin solubilizarea componentei mai uşor solubile rămîn 116 g substanţă uscată. Introducerea de ioni CO_3^{2-} precipită 100 g de substanţă din soluţia componenţei mai uşor solubile a reziduului.

Amestecul de gaze este hidratat catalitic iar substanţele rezultate se încălzesc cu $AgNO_3$ în mediu amoniacal cînd se depun 216 g Ag.

Care sînt cele două elemente şi în ce raport procentual se găsesc în amestec.

15. Să se calculeze numărul de atomi de carbon al unei hidrocarburi aromatice cu *n* cicluri condensate complet, izotrop şi simetric faţă de un nucleu oarecare considerat central.

Poate fi aplicată formula găsită şi în cazul unei condensări complete dar asimetrice? Pentru figură se consideră un plan din cristalul de grafit.

Să se justifice răspunsul.

16. Să se determine formula structurală a hidrocarburii care conţine 93,75% carbon şi nu decolorează soluţia de brom în CCl_4.

17. Să se calculeze compoziţia procentuală a unui amestec lichid de derivaţi halogenaţi cu mase moleculare cunoscute, ştiind că raportul dintre masa moleculară a fiecăruia şi procentul în care se găseşte el este constant.

18. Să se prepare ciclohexenaldehida (izomerul [inel ciclohexenic]—CHO) folosind două substanţe organice dintre cele de mai jos:

— fenol, sterină, CH_2Cl-CH_2OH, toluen, alcool etilic şi orice reactiv anorganic necesar.

19. Să se determine formula brută a unui multifenil cu *n* cicluri legate în poziţia *para*.

Care va fi formula pentru legarea în poziţia *meta*?

20. Un amestec de gaze cu volumul de 682,63 cm³ la presiunea normală şi 47°C este alcătuit dintr-o substanţă organică neazotată şi oxigen luat în cantitate dublă faţă de cea necesară combustiei.

Densitatea faţă de aer a substanţei este 2,56. Pentru identificarea componentelor se aprinde amestecul, după care se aduc produşii la aceeaşi temperatură. Ştiind că 210,04 cm³ pot fi absorbiţi de o soluţie de hidroxid de sodiu şi că după ardere raportul presiunilor parţiale ale oxigenului şi bioxidului de carbon este 3:2 se cere identificarea substanţei organice.

Cîţi izomeri ai acestei substanţe se pot scrie?

21. Să se calculeze numărul de cetone (*L*) rezultate prin descompunerea termică a unui amestec de săruri de calciu a primilor *n* acizi monocarboxilici saturaţi.

22. Să se calculeze numărul de eteri care se obţin prin deshidratarea cu catalizator acid a *n* alcooli monohidroxilici în acelaşi recipient.

23. Să se calculeze numărul de acizi carboxilici rezultaţi la oxidarea în condiţii energice a unui amestec din primele *n* cetone α-metilate.

24. Un amestec de trei hidrocarburi gazoase ocupă în condiţii normale un volum de 89,6 l. Cunoscînd că cele trei componente se găsesc în amestec în număr întreg de moli se fac următoarele experienţe:

a) Se hidrogenează complet amestecul, consumîndu-se cinci moli H_2 şi obţinîndu-se aceeaşi substanţă finală.

b) Se face combustia hidrocarburilor obținîndu-se în final 358,4 l (c.n.) de gaze, absorbite de KOH.

c) Se hidratează catalitic amestecul cînd se observă o reacție parțială a compușilor și formarea unor compuși lichizi care prin oxidare moderată trec într-un alt compus lichid, unic.

Dacă se tratează acest ultim compus cu soluția de $KHSO_3$ se obțin în final 384 g de precipitat uscat.

Care sînt cele trei componente ale amestecului și în ce raport molar se găsesc ?

25. Un amestec de patru racemici ai *n*-pentanului disubstituit cu clor la atomi diferiți este tratat cu sodiu metalic. În urma reacției se obțin patru substanțe din care două sînt în relație de izomeri geometrici.

Prin oxidare cu reactiv Bayer trei substanțe sînt atacate, formînd patru acizi carboxilici diferiți.

Dacă hidrolizăm amestecul celor patru racemici și îl deshidratăm, obținem printre alte produse și un eter ciclic cu o catenă laterală.

Ce izomeri au format cei patru racemici ?

Notă : Se va considera că eliminarea clorului nu se va efectua între două molecule diferite.

6.8.2. Probleme propuse la concursuri internaționale

6.8.2.1. Probleme propuse pentru orientarea studiului individual. *Probleme propuse pentru pregătirea olimpiadei de la Moscova 1972.*

1. Pentru arderea a 1 mol substanță organică din seria alifatică cu masa moleculară mai mică decît 100 u.a.m. sînt necesari 78,4 l O_2 măsurați în condiții normale. Să se propună formulele de structură ale compușilor ce îndeplinesc aceste condiții.

2. Hidrocarbura cu 14,28% hidrogen are densitatea vaporilor săi 2,14 g/l la 27°C și 940 milibari. Care este hidrocarbura ?

3. Să se stabilească structura substanței organice cu formula moleculară $C_2H_4O_2$ dacă se cunoaște că dă reacția oglinzii de argint iar la încălzire cu o soluție de bază formează în soluție apoasă două substanțe organice, una din ele reacționează în stare pură cu sodiul metalic, iar a doua, la calcinare în exces de bază, pune în libertate un gaz care prin ardere în aer formează un singur produs de reacție pe lîngă apă.

4. Să se stabilească structura substanței C_8H_6 dacă se cunoaște că ea decolorează apa de brom și reacționează cu soluție amoniacală a oxidului de argint. Cu apa, în prezența compușilor cu mercur formează substanța de formulă C_8H_8O, care adiționează hidrogen formînd compusul $C_8H_{10}O$. La fierbere în soluție acidă de $KMnO_4$ dă compusul $C_7H_6O_2$, care reacționează cu alcoolul etilic formînd $C_9H_{10}O_2$.

Substanța inițială adiționează hidrogen formînd C_8H_{10}. Să se scrie ecuațiile reacțiilor.

5. Care este structura substanței de formulă $C_7H_8O_2$ dacă ea reacționează cu o soluție de NaOH, colorează soluția de $FeCl_3$ și este capabilă să reacționeze cu CH_3COOH formînd compusul $C_9H_{10}O_3$.

Prin dehidrogenare substanța inițială, duce la substanța $C_7H_6O_2$ care reacționează cu soluție Tollens — formînd compusul $C_7H_6O_3$ al cărui ester acetic este folosit ca medicament.

Substanțele $C_7H_8O_2$, $C_7H_6O_2$ nu reacționează cu apa iar compusul $C_7H_6O_3$ formează cu hidroxidul de sodiu un compus prin calcinarea căruia în exces de bază urmată de acidularea produsului de reacție se obține substanța C_6H_6O. Aceasta din urmă formează cu apa de brom un precipitat solubil în baze. Să se concretizeze prin ecuații chimice toate reacțiile descrise.

6. Analiza unui amestec de iodură de propil și bromură de etil a arătat că suma maselor iodului și bromului din amestec este $a\%$.

Să se determine conținutul procentual al substanțelor din amestec. Care este valoarea maximă și minimă a lui a?

7. La substituirea atomului de hidrogen dintr-o hidrocarbură cu atom de brom, reactivitatea relativă a atomului de hidrogen depinde de felul carbonului primar, secundar și terțiar în raportul 1:32:1600:

a) să se scrie formulele structurale și denumirile izomerilor pentanului;

b) să se calculeze compoziția procentuală a amestecului format prin bromurarea (pînă la etapa de derivat monobromurat) pentanului.

8. Care dintre iodurile de alchil de mai jos se preferă pentru obținerea *n*-hexanului? Iodură de metil, iodură de etil, iodură de propil, iodură de butil, iodură de pentil, iodură de hexil? În ce reacție se aplică?

9. Se dau trei hidrocarburi gazoase *A*, *B*, *C*. Hidrocarbura *B* se poate obține din *A* sau din *C*, iar *A* din *B* sau *C*. Hidrocarbura *A* intră mai greu în reacție cu bromul, în prezența luminii, dar nu decolorează soluția de $KMnO_4$ în timp ce *B* și *C* decolorează apa de brom și soluția de $KMnO_4$.

Hidrocarbura *A* se descompune termic. Hidrocarbura *B* se folosește la obținerea etanolului, iar *C* pentru obținerea acidului acetic și a cauciucului sintetic.

a) Care sînt cele trei hidrocarburi?

b) Să se reprezinte formula lor structurală.

c) Pot avea aceste hidrocarburi izomeri?

d) Să se scrie reacțiile chimice ale proceselor descrise mai sus.

10. Două substanțe *V* și *G* sînt produsele arderii a două substanțe gazoase organice *A* și *B*. Substanța *V* reacționează cu NaOH formîndu-se sarea unui acid organic. Substanța *B* se poate dimeriza formînd substanța *D*, iar prin reacția dintre *B* și *G* se obține *E*. Substanța *D*, reacționînd cu un metal, dă un gaz incolor, care în prezența unui catalizator reacționează cu *A* și *B* dînd hidrocarbura gazoasă *J*. Aceasta nu decolorează apa de brom. Substanța *E* încălzită în prezența soluției Fehling precipită Cu_2O.

Identificați substanțele *A* și *B* știind că ele decolorează apa de brom și soluția de $KMnO_4$ în mediu acid.

Să se scrie ecuațiile tuturor reacțiilor amintite mai sus.

11. Cum se poate obține tetrametiletan simetric din acetonă?

12. 10 dm^3 de amestec de etan, etilenă și acetilenă, cu densitatea relativă față de hidrogen 14,3, este diluat cu hidrogen în așa fel încît amestecul nou format să aibă densitatea relativă față de hidrogen 6,65.

Amestecul gazos obținut este trecut peste catalizator de nichel, volumul ajungînd la 13 dm^3.

Să se determine compoziția amestecului inițial, știind că, cantitatea de acetilenă este cu 2/5 mai mică decît cea de etan.

13. Una din posibilitățile de separare a benzenului de toluen, dintr-un amestec, este de a transforma una din cele două hidrocarburi într-o combinație solubilă în apă. Care este acest produs chimic. Să se scrie ecuațiile reacțiilor.

Cum se poate separa noua combinație din soluția apoasă și sub ce formă?

14. Să se determine structura și să se reprezinte sinteza substanței cu formula C_4H_6 care adiționează patru atomi de brom, cu CuCl dă un precipitat roșu, iar cu soluția amoniacală de azotat de argint — precipitat galben.

15. Amestecul format din 10 g salicilat de metil și benzoat de etil este hidrolizat cu 600 cm^3 soluție de KOH 0,2 N, excesul fiind neutralizat cu 500 ml soluție HCl, 0,1 N.

Să se determine compoziția amestecului de esteri.

16. O cantitate determinată de propanol este esterificată separat cu acid azotic și cu un acid organic monobazic.

Se obțin 2 esteri, masa moleculară relativă a azotatului de propil fiind cu 9,48% mai mică decît a celui de al doilea ester:

a) care este acidul organic folosit la esterificarea propanolului ?

— să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice descrise.

b) cîte grame din cel de al doilea ester se pot obține din 1,1 moli de acid, dacă esterificarea s-a făcut cu un randament de 66%.

c) să se calculeze valoarea constantei de echilibru dacă echilibrul se stabilește la un grad de transformare de 2/3.

Probleme propuse pentru pregătirea concursului de la București 1974

17. Se dă o soluție de acid acetic 0,1N. Se cere:

a) gradul de disociere ($K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$);

b) pH-ul soluției;

c) pH-ul soluției după neutralizare în proporție de 80% cu NaOH.

18. O hidrocarbură A cu formula moleculară $C_{10}H_{16}$ prin tratare cu ozon conduce la ozonida corespunzătoare care, prin hidratare dă naștere la metilglioxal și 3-formil-2-metil-pentanal.

Prin aromatizarea hidrocarburii A se obține un compus B care prin oxidare energică conduce la acid tereftalic.

Să se determine formula structurală a hidrocarburii.

19. Prin tratarea unui polialcool cu anhidridă acetică în exces masa moleculară crește cu 126. Știind că această creștere reprezintă 136,95% să se determine:

a) numărul de grupări OH din molecula polialcoolului;

b) masa moleculară a polialcoolului;

c) formula moleculară și structurală a polialcoolului;

d) volumul hidrocarburii — măsurat la 10 at și 27°C (a cărei densitate în raport cu aerul este 1,44) necesar obținerii a 920 g polialcool, știind că randamentul global al reacțiilor este 80%.

20. O substanță A dă la analiză următoarele rezultate:

— din 0,184 g substanță rezultă 0,5935 g CO_2 și 0,2020 g H_2O;

— are masa moleculară 82 u.a.m.

O altă substanță B dă la analiză aceleași rezultate și are aceeași masă moleculară.

Ambele adiționează bromul în felul următor:

0,2024 g substanță A dizolvată în CCl_4 decolorează 79,6 ml soluție de brom cu concentrație 5‰;

0,1864 g substanță B, dizolvată în CCl_4 decolorează 143,4 ml soluție de brom cu concentrație 5‰.

Ambele substanțe sînt oxidabile. Din substanța A se obține acid adipic și din A acid succinic.

Se cere:

a) Să se stabilească formulele moleculare ale lui A și B;

b) Să se stabilească gradul de nesaturare pentru A și B;

c) Să se precizeze structurile substanțelor A și B;

d) Să se scrie izomerii posibili ai substanțelor A și B.

21. La tratarea cu sodiu a unei cantități de 0,2677 g dintr-un alcool monohidroxilic rezultă 50 cm³ hidrogen (c.n.).

a) Să se stabilească masa moleculară a alcoolului;

b) Să se stabilească formula sa moleculară;

c) Să se stabilească formula generală care permite să se calculeze formula unui alcool (calcularea lui n din formula generală) cunoscînd masa sa moleculară.

22. O substanță A cu formula moleculară C_8H_9Cl formează cu KCN un nitril care prin hidroliză conduce la compusul B, cu compoziția $C_9H_{10}O_2$.

Prin distilarea uscată a sării de amoniu a compusului B se obține substanța C, care, cu soluția alcalină de brom formează D.

Prin acțiunea HNO_2 asupra lui D sau KOH asupra lui A se obține compusul E, care prin oxidare dă un acid dicarboxilic F cu formula $C_8H_6O_4$.

Se cere:

a) să se scrie reacțiile ce au loc;

b) să se stabilească formulele moleculare ale compușilor C, D, E;

c) Să se precizeze structura compușilor A, B, C, D, E știind că F este acidul *orto*-ftalic.

23. O substanță A, cu masa moleculară 79 este formată din patru elemente și are formula brută ab_5cd_3.

Prin tratarea a 15,8 g de substanță A cu clorură de calciu rezultă 10,7 g dintr-o substanță de compoziție ab_4Cl.

Prin descompunere termică a 11,85 g de substanță A se obțin trei substanțe:

2,55 g din substanța ab_3

6,2 g din substanța cd_2

2,7 g din substanța b_2d

Se cere:

a) formula moleculară a substanței A;

b) acidul (în care starea de oxidare a elementului a este máximă) și cantitatea de acid ce se poate obține din 2,55 g de substanță ab_3;

c) cantitatea de acid oxalic necesară obținerii a 6,2 g de substanță cd_2;

d) cantitatea de acetaldehidă ce s-ar putea obține printr-o reacție directă pornind de la substanța b_2d, în reacție cu acetilena.

24. Într-un recipient de 82 l se află comprimați 230 l dintr-un amestec gazos format din metan și etenă, cu o compoziție molară $CH_4 : C_2H_4 = 2,3$.

Amestecul gazos destins este barbotat printr-o soluție de brom cu o concentrație de 8 g Br_2/l. Gazul neabsorbit este amestecat cu un volum dublu de aer și supus arderii iar gazele arse sînt captate. Se cere:

a) compoziția procentuală a amestecului gazos inițial (în volume și greutate);

b) presiunea (în at) amestecului gazos inițial 27°C;

c) volumul de soluție de apă de brom consumat la absorbția gazelor;

d) compoziția procentuală (în volume) a gazelor formate la ardere, (compoziția aerului este considerată 21% O_2 și 79% N_2).

25. Într-un eudiometru se introduc 120 cm³ oxigen și 50 cm³ dintr-un gaz natural format din metan, propan și azot. După producerea scînteii volumul se reduce la 69 cm³. Se introduce apoi o soluție de hidroxid de potasiu care, după agitare, reduce volumul la 14 cm³. Apoi o soluție alcalină de pirogalol absoarbe 13 cm³ din gazul rămas. Se cere:

a) compoziția procentuală (în volume și greutate) a gazului natural;

b) volumul de aer necesar pentru a arde complet 1 m³ de gaz natural cu compoziția procentuală de la punctul a), volumele fiind măsurate în condiții normale (compoziția procentuală volumică a aerului fiind 21% oxigen și 79% azot).

26. Să se scrie reacțiile prin care se obține acidul α-hidroxi 2,4-dimetoxifenilacetic folosind benzen și oricare reactant anorganic necesar.

27. Un ester a fost preparat prin reacția etanolului cu un acid organic A. Analiza elementară a unei probe de 0,66 g din acest ester conduce la 1,32 g CO_2 și 0,54 g H_2O. Densitatea vaporilor acestui ester în raport cu oxigenul este 2,75.

Se cere:

a) formulele moleculare și structurale ale esterului și acidului A;

b) formula moleculară generală a unui ester obținut dintr-un acid monocarboxilic saturat și un alcool monohidroxilic saturat;

c) un astfel de ester avînd densitatea vaporilor săi în raport cu aerul de 4,01, reacționează cu hidroxidul de sodiu pentru a da o sare a cărei masă moleculară este de $\frac{24}{29}$ din masa inițială a esterului. Să se scrie formulele structurale posibile ale acestui ester.

Probleme propuse pentru pregătirea concursului de la Budapesta — 1975

28. a) De ce acidul sulfanilic diazotat își va schimba culoarea în orange după adăugarea de β-naftol?

b) De ce leuco-indigoul se albăstrește prin oxidare la aer?

29. Se dă un compus $C_xH_yO_zN_u$; Se descompun patru moli obținîndu-se 650 l (în condiții normale) gaze ce se reduc la 426 l dacă se condensează apa. Prin tratare cu soluție bazică volumul se reduce la 156,8 l din care 1/7 reprezintă oxigen, iar restul azot. Care este formula moleculară a compusului?

30. Care este formula moleculară a compusului ce conține carbon, hidrogen și sulf și care prin arderea a 0,25 moli în 100 l clor formează 55,75 g HCl, 11,2 l CCl_4, rămînînd încă 55,18 l clor și încă puțină SCl_2.

31. Se ard 48 l dintr-un amestec de propan și butan, la 20°C și 1 at într-un metru cub de aer (în aceleași condiții de temperatură și presiune) îmbogățit în oxigen pînă la 50% O_2. Se condensează vaporii de apă obținuți. Restul gazului are volumul de 1 792 l la 20°C și 380 torr. Să se calculeze compoziția amestecului de propan și butan, precum și a amestecului de gaze uscate.

32. Se dizolvă 5,032 g dintr-un acid organic bivalent, conținînd și apă de cristalizare. Volumul soluției este de 1 000 ml. Masa moleculară a acidului fără apă de cristalizare este 90. 25 ml din soluția obținută consumă 19,97 ml de NaOH 0,1 N, în prezența fenolftaleinei.

Să se calculeze cu cîte molecule de apă cristalizează acidul organic.

33. Se adaugă 10 g acid oxalic cristalizat, $(COOH)_2 \cdot 2\,H_2O$, la 50 g de apă. Se agită pînă la saturarea soluției. Se iau 10 ml din filtrat și prin cîntărire se determină masa sa ca fiind 10,42 g. Se iau apoi 2 ml din soluția limpede și după încălzire se titrează cu 15,4 ml soluție 0,05 moli/l de $KMnO_4$;

a) să se calculeze cîte grame de acid oxalic (fără apă de cristalizare) se pot dizolva în 100 g de apă la 20°C;

b) să se calculeze cîte grame de acid oxalic cristalizat au rămas nedizolvate după atingerea echilibrului de dizolvare.

34. Care este compusul organic ce conține oxigen, care poate reduce azotatul de argint amoniacal cu degajare de gaz, dacă se știe că reacționează cu sodiul metalic degajînd hidrogen, iar prin reacție cu alcoolul etilic formează un compus de formulă moleculară $C_3H_6O_2$.

Să se scrie ecuațiile proceselor chimice descrise.

35. Prin bromurarea fenolului dizolvat în CS_2 la 20°C cu randament de 80%, se obține un compus *A* care conține 41,6% carbon, 2,9% hidrogen și 46,2% brom. Prin bromurare în soluția apoasă se va obține un compus *B*, cu randament de 100%, ce conține 21,8% carbon, 0,9% hidrogen și 72,5% brom. Care sînt cele două substanțe *A* și *B*?

36. La clorurarea alcanilor, locul de atac depinde de felul carbonului (primar, secundar sau terțiar). De exemplu viteza relativă de clorurare la 300°C în funcție de natura carbonului primar: secundar, terțiar este de 1;3, 25:4,43. Să se calculeze procentul de 1-clorbutan și 2-clorbutan care se formează la clorurarea n-butanului.

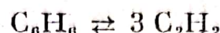
37. Un compus *A* de formulă $C_6H_{12}O$ reacționează cu hidroxilamina, reacționează cu iod în mediu bazic fără a forma iodoform, dar nu reacționează cu soluția Fehling.

Prin hidrogenare catalitică *A* trece în *B*, după reacția cu un mol de hidrogen. Prin trecerea lui *B* la 300°C peste un catalizator de Al_2O_3 el pierde o moleculă de apă trecînd în *C*. Se descompune *C* prin ozonizare, cînd se formează doi compuși: *D* și *E*. *D* nu reacționează cu soluția Fehling, dar reacționează cu iod în mediu bazic formînd iodoform. Să se identifice această substanță.

38. La echilibrul unei reacţii între etanol şi acid acetic compoziţia amestecului este următoarea:

1/3 moli CH_3COOH, 1/3 moli C_2H_5-OH, 2/3 moli $CH_3COOC_2H_5$ şi 2/3 moli de apă. Constanta de echilibru la temperatura respectivă este 4,00. Să se calculeze creşterea concentraţiei de ester cînd se adaugă încă un mol de alcool amestecului. (Notă. Se va neglija variaţia de volum datorită introducerii alcoolului).

39. La 1507°C benzenul disociază după ecuaţia:



$$C_6H_6 \rightleftarrows 3\,C_2H_2$$

La această temperatură şi 2 at presiune de echilibru, numărul de moli de acetilenă este egal cu cel de benzen. Să se determine gradul de disociere a benzenului şi constanta de echilibru a reacţiei.

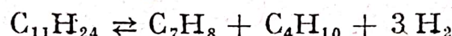
40. Metilciclohexanul se descompune la 450°C după schema:

$$C_7H_{14} \rightleftarrows C_7H_8 + 3\,H_2$$

Constanta de echilibru a reacţiei este de $K = 400$ (mol/litru)^3.

Care este densitatea amestecului de echilibru (în g/l) la temperatura dată, dacă procentul de hidrogen din amestec este de 73% ?

41. Undecanul se descompune termic astfel:



$$C_{11}H_{24} \rightleftarrows C_7H_8 + C_4H_{10} + 3\,H_2$$

Ce procent de undecan este descompus cînd numărul de moli de hidrogen este de 3/4 ori mai mic decît numărul de moli de substanţă nedescompusă?

Care este valoarea constantei de echilibru cînd concentraţia este de 2,81 moli/l?

42. Se diluează o soluţie de acid formic cu pH = 2,15 la un volum de zece ori mai mare. De cîte ori va creşte gradul de disociere?

$$K_{aHCOOH} = 1{,}77 \cdot 10^{-4}\ \text{mol l}^{-1}$$

6.8.2.2. Probleme propuse spre rezolvarea participanţilor la concursurile internaţionale de chimie

Probleme propuse la concursul de la Moscova — 1972

43. Prin acţiunea bromului asupra unei hidrocarburi necunoscute se formează o singură substanţă cu densitatea vaporilor de 5,207 ori mai mare decît cea a aerului.

Să se determine formula structurală a hidrocarburii.

44. O substanţă organică *A* ce conţine oxigen are compoziţia următoare: 41,38% carbon, 3,45% hidrogen şi oxigen. La încălzire cu alcool etilic în prezenţa unui acid, ea se transformă în *B*, de compoziţie 55,8% carbon, 6,97% hidrogen şi oxigen.

Substanţa *A* este capabilă să adiţioneze acid bromhidric conducînd la substanţa *C*, care cu apă la fierbere trece în *D*. Compoziţia substanţei *D* este: 35,82% carbon, 4,48% hidrogen şi oxigen. 2,68 g substanţă *D* reacţionează cu 20 ml soluţie NaOH 2N. Ştiind că substanţa *A*, la încălzire, poate să elimine apă, să se determine formulele structurale ale tuturor substanţelor.

Probleme propuse la concursul de la Sofia — 1973

45. La nitrarea unui hidroxiderivat al benzenului se obţine un compus care conţine 49% oxigen. Pentru reducerea electrochimică completă a 0,458 g din compusul obţinut sînt necesari 4 350 coulombi la randament de curent de 80%.

Să se găsească formula empirică şi structurală a compusului ştiind că produsul de reacţie este un hidroxiaminoderivat aromatic (F = 96 500 C).

46. Într-un vas de 1 dm^3, la temperatură de 406,5°K şi 1 at ($1{,}013 \cdot 10^{13}$ N m^{-2}) se găseşte amestec de hidrocarbură gazoasă şi oxigen luat în dublu exces faţă de cantitatea necesară pentru arderea completă a hidrocarburii. După arderea ei, presiunea (măsurată la aceeaşi temperatură) creşte cu 5%. Să se determine care este hidrocarbura dacă masa apei obţinută este de 0,162 g.

47. Folosind proprietățile cunoscute ale benzenului și ale derivaților săi, să se exprime procesele chimice prin care, pe calea cea mai scurtă posibil, se pot obține benzoat de etil, acid *orto*, *meta* și *para* aminobenzoic pornind de la benzen.

48. Un amestec gazos cu volum de 16,8 dm^3 format din două hidrocarburi vecine într-o serie omologă se supune unei hidratări. Produșii reacției se absorb în apă obținîndu-se 350 g soluție. Se iau 10 g din această soluție și se încălzesc cu soluție amoniacală a oxidului de argint obținut din 70 cm^3 soluție 1N de nitrat de argint.

După filtrarea precipitatului obținut, filtratul se acidulează cu acid azotic și se adaugă un exces de soluție de bromură de sodiu. Se obțin 9,4 g precipitat. Amestecul rămas, constituit din hidrocarburi nereacționate, are densitate relativă față de hidrogen 14,4. După amestecare cu exces de hidrogen și trecerea amestecului peste un catalizator de platină, amestecul își reduce volumul cu 11,2 dm^3. Care sînt hidrocarburile din amestecul inițial ? Să se exprime prin ecuații chimice procesele descrise. Să se calculeze compoziția amestecului inițial, în procente de volum. Cu ce randament sînt obținuți produșii de hidratare față de hidrocarburile din amestec.

Notă: Toate volumele sînt măsurate în condiții normale.

Probleme propuse la concursul de la București — 1974

49. Pentru electroliza apei acidulate se folosește un voltametru cu electrozi de platină alimentat de o baterie formată din 10 elemente galvanice legate în serie, avînd fiecare tensiunea electromotoare 1,5 V și rezistența interioară 0,40 Ω.

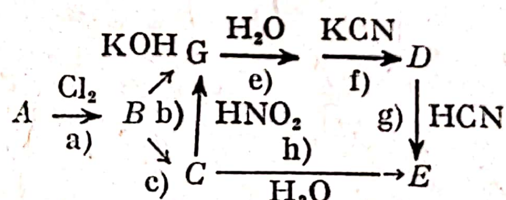
Rezistența voltmetrului este 0,5 Ω, iar tensiunea electromotoare, de polarizare 1,5 V. Curentul trece 8 h, 56 minute și 7 secunde. Cu hidrogenul degajat se obține prin sinteză o substanță gazoasă *A*, care prin oxidare trece în *B*. Cu ajutorul lui *B* se prepară *C* care prin reducere trece în *D*. Aceasta tratată cu H_2SO_4 concentrat la 180°C trece în acid sulfanilic. Acidul sulfanilic dizolvat și cuplat cu dimetilanilină trece în metilorange:

a) să se scrie ecuațiile reacțiilor ;

b) să se calculeze cantitatea de *D* ;

c) să se indice denumirea științifică a metiloranjului și transformarea pe care o suferă în mediu acid.

50. O substanță *G* poate fi preparată pe mai multe căi, reunite în următoarea schemă :



Compusul *A* conține 48,6% carbon, 8,10% hidrogen și 43,3% oxigen. Cu oxidul de argint formează o sare insolubilă. Din 0,74 g compus *A* se obțin 1,8 g sare de argint.

Compusul *D* conține 54,54% carbon, 9,09% hidrogen și 36,37% oxigen.

Reacționează cu $NaHSO_3$ formînd o combinație ce conține 21,6% sulf.

Se cere:

a) formula moleculară a lui *A* și *D* ;

b) completarea schemei de reacție, precizînd structurile *D*, *C*, *E*, *F* și *G* ;

c) clasificarea reacțiilor din schemă și mecanismul prin care *B* trece în *G* și *D* în *E* ;

d) formulele de structură ale izomerilor lui *G* și tipul lor de izomerie.

51. Se consideră un amestec de două substanțe organice *A* și *B*, care conțin oxigen. Ele sînt lichide miscibile. Prin oxidare la rece se obține o substanță unică *C*, care reacționează cu $NaHSO_3$. În urma reacției masa moleculară a lui *C* crește la 279,3% din masa inițială. Prin combustia amestecului de *A* și *B* în prezența unei cantități stoichiometrice de aer (20% O_2, 80% N_2) rezultă un amestec de gaze al căror volum total este 5,432 l, din care 15,46% sînt absorbiți de NaOH. Care sînt cele două substanțe inițiale ?

Probleme propuse la concursul de la Budapesta — 1975

52. pH-ul unei soluţii de acid formic cu concentraţia 3% şi densitatea 1,0049 g/ml este de 1,97.

De cîte ori trebuie diluată soluţia pentru a atinge un grad de disociere de zece ori mai mare?

53. La 100 g de soluţie apoasă 23% a unei aldehide se adaugă 19 g din aldehida următoare în seria omoloagă. 2 g din soluţia nou obţinută depune 4,35 g de argint din soluţia amoniacală a azotatului de argint.

Care sînt cele două aldehide?

54. O hidrocarbură saturată oarecare *A* prin oxidare catalitică se transformă într-un alcool secundar *B* şi o cetonă *C*. Cetona, prin oxidare catalitică cu acid azotic trece într-un compus *D* de formulă $C_6H_{10}O_4$.

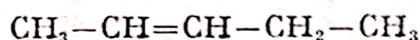
Dacă se încălzeşte *D* în prezenţă de anhidră acetică se obţine o cetonă *E*, CO_2 şi apă. Cetonele *E* şi *C* au structură asemănătoare dar *E* conţine cu o grupă metilen mai puţin decît *C*. *D* este una din substanţele de la care se porneşte într-o reacţie de policondensare în vederea obţinerii fibrelor sintetice.

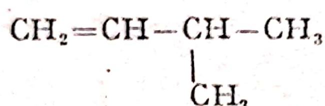
Se cere: care sînt substanţele *A*, *B*, *C*, *D*, *E*?

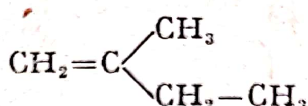
7. RĂSPUNSURI

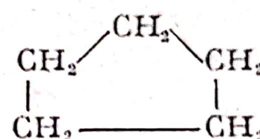
7.1. IZOMERIA

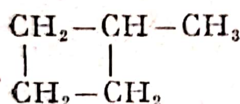
1.

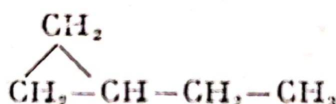


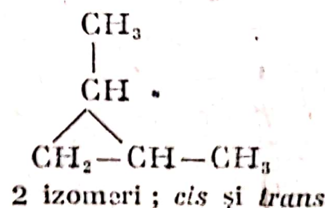




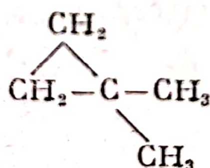






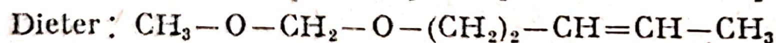


2 izomeri ; *cis* şi *trans*

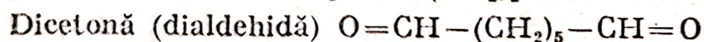


2. Dialcool

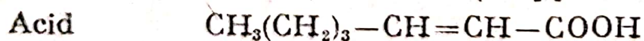
Dieter:



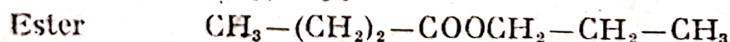
Dicetonă (dialdehidă)



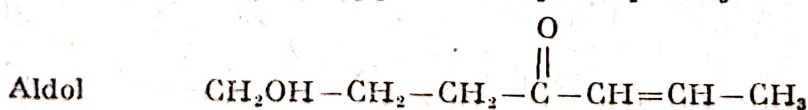
Acid



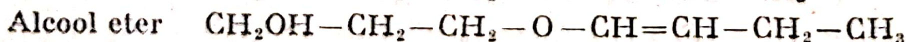
Ester



Aldol



Alcool eter



3. Se cunosc funcţiunile care pot exista într-un astfel de compus de la întrebarea nr. 2. Pentru fiecare funcţiune se vor lua în consideraţie atît izomerii de poziţie ai funcţiunii şi ai dublei legături, cît şi izomerii de catenă posibili. Unde este cazul vor apărea şi izomerii *cis*, *trans* sau cei optici.

4. În cazul izomerilor de poziție, legăturile multiple fixate în interiorul sau la marginea catenei pot determina hidrogeni mai acizi în cel de-al doilea caz. Pentru izomerii de catenă reacțiile chimice sînt identice.

5. Deoarece în forma baie cele două sisteme de catene de 4 atomi de carbon sînt în poziție eclipsată, spre deosebire de ciclohexanul scaun unde se găsesc în poziția anti, cu mult mai stabilă.

6. Deoarece în poziția axială vor exista două interacții gauche ale metilului cu ceilalți carboni, în timp ce aceste interacții sînt de tip anti, mai stabile, în cazul poziției ecuatoriale.

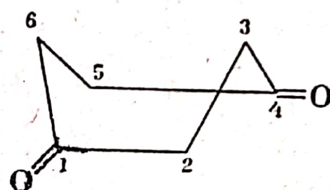
7. Dacă conformația *e-e* este mai stabilă ar trebui ca substanța dată să existe în majoritate sub formă de conformer *e-e*. Totuși, bromul fiind un substituent polarizat, în poziția *a-a* atomii de brom sînt mai îndepărtați, ceea ce micșorează respingerea electrostatică dintre dipolii C—Br. Respingerea dintre dipolii C—Br defavorizează conformerul *e-e*, dar legătura C—Br fiind relativ lungă neutralizează parțial acest efect. Această concurență egalizează energiile de formare ale celor doi conformeri.

8. În cazul conformerului *e-e* va exista o singură interacție gauche în timp ce în cazul conformerului *a-a* vor exista patru interacții gauche, deci conformerul I va fi mai instabil.

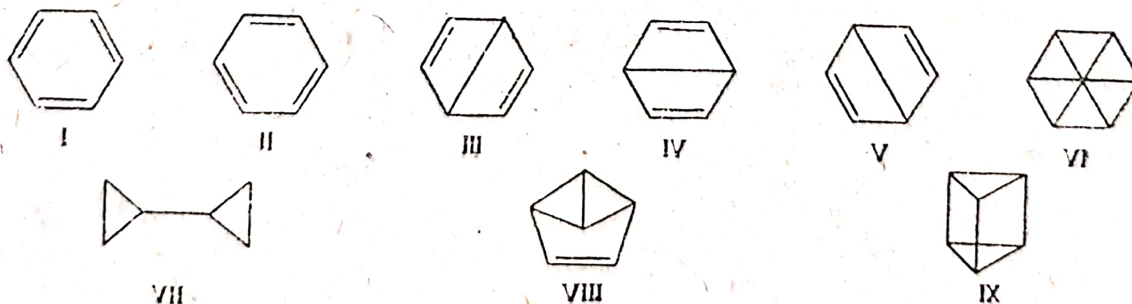
9. a) Izomerul *trans*, deoarece evită respingerile dintre cei doi atomi de clor.

b) Izomerul *cis* va fi mai stabil deoarece poate exista posibilitatea unui conformer ecuatorial-ecuatorial, mai stabil decît conformerul *trans* (axial-ecuatorial).

10. În cazul acestei structuri hidrogenii de la carbonii 2 și 5 nu mai sînt eclipsați deoarece carbonii 1 și 4 nu mai au hidrogen. În consecință respingerea este micșorată iar energia moleculei este apropiată de cea a formei scaun.

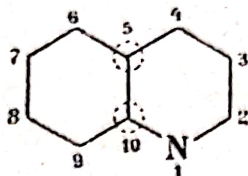


11. Dacă ar exista în poziția așteptată, *trans a-e* atunci ar exista obligatoriu o grupare CH_3 care să interacționeze cu carbonul 3 sau 5. Respingerea care ar avea loc ar presupune un conținut energetic superior aceluia care există la forma baie. Dacă însă molecula adoptă forma baie radicalii metil sînt mai depărtați de atomii de carboni ai ciclului (în poziția *e-e*), deci nu mai apare o interacțiune între aceștia. În consecință molecula este mai stabilă energetic dacă adoptă forma baie.



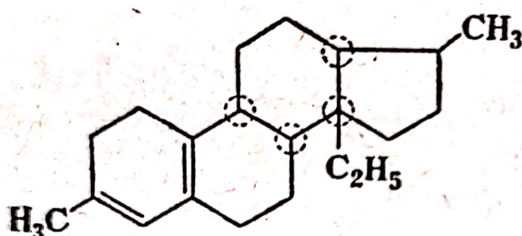
13. Dipiridilul va putea exista în șase moduri, în funcție de poziția în care se leagă cele două cicluri:

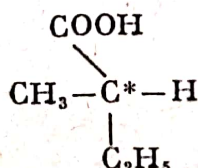
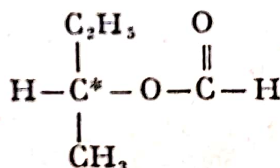
— De fapt pozițiile prime sînt identice cu celelalte, deoarece putem privi și nucleele inversate. Distincția am făcut-o pentru a se ști că este vorba de poziția unui ciclu în funcție de azotul altui ciclu.

14. Compusul  prezintă doi atomi de carbon asimetrici și anume 5 și 10, deoarece toți cei patru substituenți sînt diferiți. Deci vor exista $2^2 = 4$ izomeri optici.

15. Da, deoarece nu se poate duce nici un plan de simetrie prin moleculă, aceasta fiind neplană.

Nu, deoarece se poate duce un plan de simetrie al moleculei prin carbonii 1 și 4.

16.  $n = 2^5 = 32$ izomeri

17. Acizi:  Esteri: 

Dialcoolii și dicetonele nu corespund nesaturării respective.

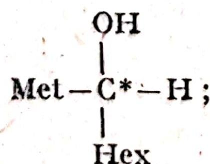
18. Acidul menționat nu poate fi scindat în enantiomeri deoarece nu există izomeri optici cu putere rotatorie contrară. Inactivitatea optică se datorează simetriei moleculei, putîndu-se găsi axe și plane de simetrie.

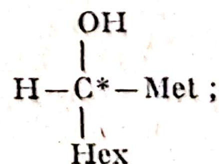
19. a) acid (S) lactic

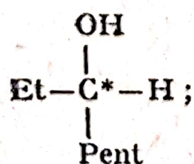
b) acid (S) 2-hidroxi-2-aminobutiric

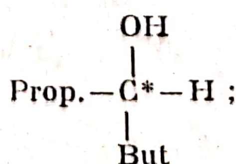
c) (R) 2-etilpentan

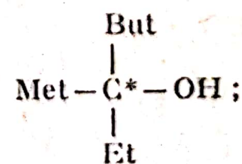
20. Alcooli:





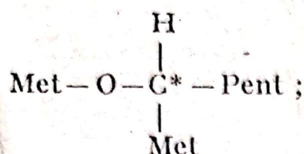
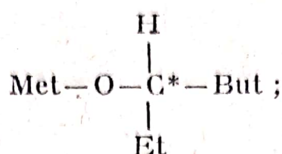
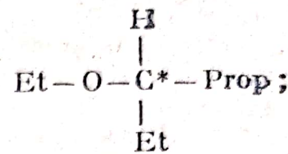
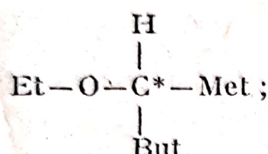
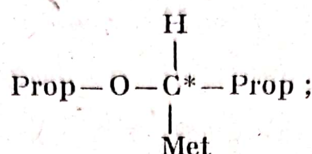
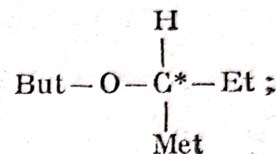






4 perechi alcooli

Eteri

6 perechi

Total $6 \times 2 + 5 \times 2 = 22$ izomeri optici

21. a) Mezo ; b) treo ; c) mezo ; d) treo.

22. *a-b* — Diastereoizomerie
a-c — Diastereoizomerie
a-d — Diastereoizomerie
b-c — Diastereoizomerie
b-d — Conformeri
c-d — Diastereoizomerie

23. Enantiomerii au proprietăţi chimice identice, deoarece faţă de orice reactant ambii antipozi prezintă grupe de atomi identice, aşezate în aceleaşi poziţii unele faţă de altele. Enantiomerii au însă proprietăţi chimice diferite în raport cu diferite enzime ce prezintă centrul de reacţie adecvat numai pentru unul dintre antipozi.

În cazul diastereoizomerilor diferenţele de configuraţie există, astfel că faţă de acelaşi reactant este posibil ca un diastereoizomer să reacţioneze, în timp ce celălalt nu.

24. Selectivitatea sterică a reacţiilor chimice din organismul animal se datoreşte catalizei enzimatice, în care intervin substanţe cu structură specifică, sensibilă numai la unul din enantiomeri.

25. Molecula este chirală, imaginea sa în oglindă nefiind superpozabilă cu obiectul. Cele două cicluri sînt situate în plane diferite datorită orientării celor 4 valenţe ale atomului de carbon. Moleculei nu i se pot găsi elemente de simetrie, ca de ex. : plane, axe sau centre.

26. Formula corespunde la 25 izomeri, adică 16 perechi de enantiomeri.

27. a) 2 enantiomeri.
b) Nici unul optic activ.

28. În cazul cumulenelor substituite, cu număr impar de duble legături se întîlneşte izomerie *cis-trans* deoarece substituenţii se vor găsi în acelaşi plan, în conformitate cu hibridizările *sp* ale atomilor de carbon implicaţi total în legături carbon-carbon.

29. În cazul cumulenelor cu număr impar de duble legături, vor exista izomeri geometrici *cis-trans*, iar în cazul cumulenelor cu număr par de duble legături vor exista izomeri optici.

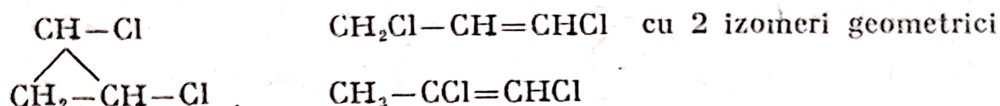
30. a) 4, datoraţi asimetriei moleculei şi posibilităţii de aranjare a atomilor de brom faţă de planurile de hibridizare a atomilor de carbon ;
b) nici unul ;
c) nici unul ;
d) 4, datoraţi atît carbonului asimetric, cît şi dublei legături.

31. În compusul dat, volumul mare al grupelor din poziţiile 2,2′, 6,6′ împiedică total rotaţia liberă a celor două nuclee astfel că moleculei nu i se poate imagina nici un plan de simetrie. În plus şi substituenţii sînt diferiţi.

32. Legătura triplă orientează celelalte valenţe ale carbonilor participanţi în mod colinear, deci atît R_1 cît şi R_2 se vor găsi pe aceeaşi dreaptă, putîndu-se găsi o infinitate de plane de simetrie ce trec prin toţi atomii.

33. Izomerul *trans* are întotdeuna o simetrie mai avansată faţă de izomerul *cis*, formînd deci o reţea mai compactă, cu legături de reţea mai puternice. În consecinţă punctul de topire va fi mai ridicat, fiind nevoie de mai multă energie pentru a distruge reţeaua. În cazul punctului de fierbere izomerul *cis*, datorită asimetriei sale, va prezenta o polaritate mai accentuată a moleculei, respectiv un moment electric mai mare ca izomerul *trans*. Datorită acestui fapt vor apărea forţe dipol-dipol care urcă punctul de fierbere faţă de cel al izomerului *trans*.

34. Formulele cerute sînt:



35. Vor rezulta 8 izomeri geometrici care diferă între ei prin aşezarea atomilor de clor faţă de „planul" ce trece printre toţi cei şase atomi de carbon ai ciclohexanului.

Vom nota cu: *e* — atomul de clor ecuatorial

a — atomul de clor axial

α — *eeee aa*	1) *ea ea ea*
β — *eeeeee*	2) *ee a ea e*
γ — *eee aaa*	3) *ea eee ae*
δ — *eeeee a*	
ε — *ee a ee a*	

prin trecerea ciclului dintr-o formă scaun în alta, poziţiile axiale devin ecuatoriale şi invers

dintre care trei în proporţie mai mică 1, 2, 3

36. (b) şi (c)

Compusul a) prezintă doi substituenţi identici la un carbon implicat în dubla legătură, deci nu există izomerie geometrică.

37. (a) poate fi dedublat în 2 izomeri geometrici;

(b) are ciclu plan şi substituenţii sînt orientaţi coplanar;

(c) are doi substituenţi identici la C_2

— b şi c nu pot fi scindaţi în izomeri geometrici.

38. a) Da, catena este destul de lungă pentru ca izomerul *trans* să nu fie tensionat;

b) Nu, nu prezintă decît izomerul *cis*, izomerul *trans* este prea tensionat pentru a putea fi stabil.

39. Sub acţiunea $AlCl_3$ clorura de *n*-butil se izomerizează la clorură de izobutil aşa că reacţie Friedel-Crafts decurge între benzen şi clorură de izobutil cu formare de izobutil benzen.

7.2. PROPRIETĂŢI FIZICE ÎN RELAŢIE CU STRUCTURA SUBSTANŢELOR

1. Cicloalcanii au molecule mai scurte dar mai compacte, astfel că pot forma reţele mai strînse decît alcanii, care au molecule alungite. Forţele de legătură din reţea fiind mai mari este nevoie de mai multă energie pentru a le rupe, deci punctul de topire va creşte.

2. Datorită asimetriei moleculare cele două 2-butene vor avea puncte de topire diferite şi anume molecula mai puţin simetrică va avea punct de topire mai scăzut, deci *cis*-2-butena se va topi înaintea *trans*-2-butenei, exact ca în cazul hidrocarburilor alifatice ramificate.

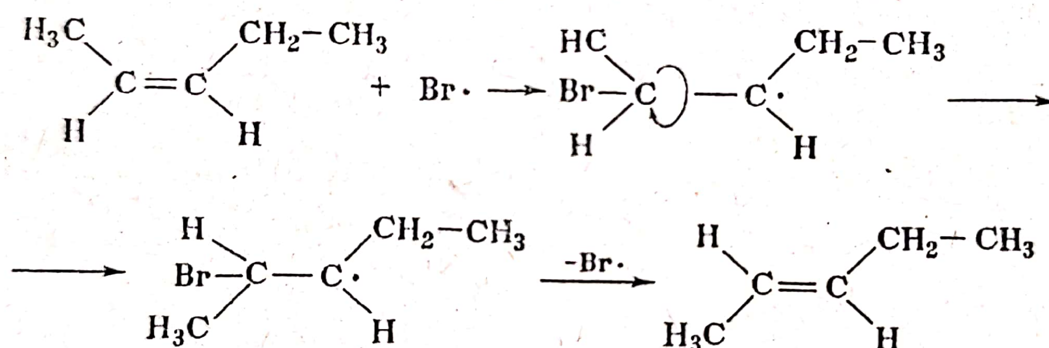
3. La alchene cei doi factori care concură la stabilirea punctului de fierbere, în raport cu cel al alcanilor sînt masa moleculară mai scăzută şi polaritatea legăturii mai ridicată. Diferenţa de masă este egală cu cea din cazul cuplului alchine-alchene în timp ce diferenţa de polaritate este mult mai mică decît în cazul acestui cuplu (calculul este simplu şi se poate face din procentul de orbital *s* din fiecare cuplu.

$$\Delta p\% \quad (\text{alcani-alchene}) = 0{,}33 - 0{,}25 = 0{,}08\%$$

$$\Delta p\% \quad - \quad (\text{alchene-alchine}) = 0{,}5 - 0{,}33 = 0{,}17\%$$

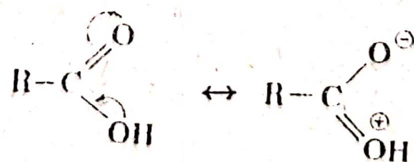
În concluzie masa moleculară va fi factorul hotărîtor la stabilirea punctului de fierbere deci alchenele vor fierbe mai jos sau la aceeaşi temperatură cu alcanii cu acelaşi număr de atomi de carbon.

4. *Cis*-2-pentena îşi va coborî punctul de topire datorită transformării parţiale în *trans* 2-pentenă, cu punct de topire mai ridicat. Datorită bromului se produc reacţiile chimice probabile: $Br_2 \rightarrow 2\,Br$. Amestecul celor două substanţe duce la un punct de topire global mai scăzut decît cel al *cis*-2-pentenei:



5. Cu toate că au mase moleculare mai scăzute, deci ar fi de aşteptat o scădere a punctelor de fierbere, alchinele au puncte de topire şi fierbere mai ridicate decît alchenele, deoarece moleculele lor sînt cu mult mai polare decît ale acestora din urmă. Acest lucru se datoreşte hibridizării care prezintă 1/2 caracter *s*, deci electronii vor fi mult mai strîns reţinuţi de către carbon, hidrogenul pozitivîndu-se. În consecinţă vor apărea forţe de interacţie dipol-dipol pentru a căror rupere este necesară o energie suplimentară, ce duce la creşterea punctului de fierbere.

6. În cazul alcoolilor polaritatea legăturii O—H este mai scăzută decît polaritatea aceleiaşi legături din acizi, deoarece în cazul acizilor intervine şi rezonanţa din grupa carboxil:

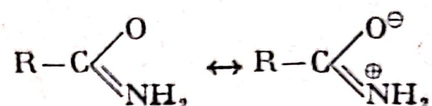


În consecinţă legăturile de hidrogen din acizi vor fi mai puternice iar punctul de fierbere va creşte. În plus acizii au şi masa moleculară mai mare deci va exista o creştere suplimentară a punctului de fierbere.

7. e) hexanal — are masa moleculară mare (128°C);
a) pentanal — polarizat, catenă normală (103°C);

d) 2-metilbutanal — polarizat, catenă ramificată (98°C);
c) 2,2-dimetilpropanal — polarizat, catena cea mai ramificată (85°C);
b) pentan — nepolar, neramificat (36°C).

8. Aminele sînt asociate prin legături de hidrogen, favorizate de aceeaşi rezonanţă ca în ionul carboxil, al cărei efect este slăbirea legăturii N—H şi întărirea legăturii de hidrogen respective. În cazul aminelor azotul este prea puţin electronegativ pentru a forma legături de hidrogen:



9. În cazul izomerului *cis*, acidul maleic, se pot forma legături de hidrogen preferenţial între grupele carboxil ale aceleiaşi molecule. Deci gradul de asociaţie moleculară va fi redus. În cazul acidului fumaric *(trans)* legătura de hidrogen intermoleculară este steric imposibilă deci moleculele vor fi asociate mai multe la un loc iar punctul de fierbere va creşte mult faţă de izomerul *cis*.

10. În cazul esterilor de formulă R—COOR′ nu se observă nici un atom de hidrogen care poate participa la legături de hidrogen. În cazul acidului de formulă R—COOH legăturile de hidrogen uşor observabile ridică punctul de fierbere foarte mult, depăşind astfel ridicarea produsă de mărirea masei moleculare din cazul esterului.

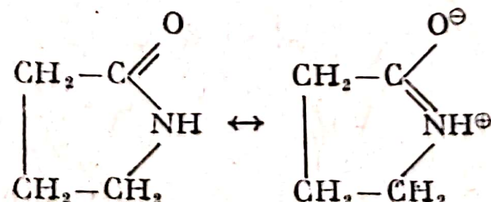
11. Scriind formula unei cloruri acide R—C(=O)Cl se observă că există hidrogen care să poată forma legături de hidrogen şi, în consecinţă, deşi $M_{Cl} > M_{HO}$ punctele de fierbere vor fi mai scăzute datorită lipsei de asociaţie moleculară.

12. Ortonitrorezorcina prezintă aceeaşi legătură de hidrogen intermoleculară care micşorează posibilitatea asocierii moleculare deci scade punctul de topire faţă de rezorcina nesubstituită, unde nu există legături de hidrogen intermoleculare.

13. Punctele de topire ridicate ale aminoacizilor se datoresc caracterului lor polar de amfion.

14. Deuteriul, avînd masă atomică mai mare decît hidrogenul are capacitate de a atrage electroni mai ridicată, deci electronegativitate mai mare, aproape egală cu cea a carbonului. Astfel legăturile C—D sînt mai puţin polare decît legăturile corespunzătoare C—H din benzen şi ca urmare punctul de fierbere scade. Scăderea este mică deoarece efectul este compensat de creşterea masei moleculare a deuteriului în raport cu hidrogenul.

15. Creşterea enormă a punctului de fierbere denotă o asociaţie moleculară prin legături de hidrogen la pirolidonă. Se ştie că amidele şi imidele sînt asociate prin legături de hidrogen datorită sarcinii pozitive care apare la azot în urma interacţiunii cu carbonilul. Hidrogenul va fi deci mai slab legat de azot şi va putea fi atras de atomul electronegativ de oxigen:



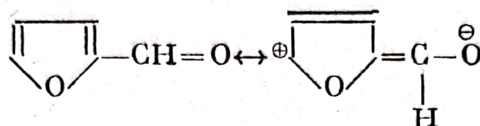
16. La pirolidină nu este exclusă posibilitatea legăturilor de hidrogen deoarece legătura N—H este suficient de polară pentru a se putea forma legături de hidrogen. La tetrahidrofuran nu există posibilitatea legăturilor de hidrogen deoarece nu există hidrogen legat de heteroatom.

17. Asemănarea dintre benzen şi tiofen se manifestă pînă şi la punctele de fierbere care diferă foarte puţin. Totuşi diferenţa de patru grade se datoreşte masei moleculare mai mari cu 6 u.a.m. a tiofenului, care are şi căldură latentă molară mai mare decît a benzenului, din acelaşi motiv.

18. În cazul furanului nu este de loc posibilă realizarea legăturilor de hidrogen deoarece heteroatomul nu are nici un hidrogen acid. La pirol am putea considera că electronii neparticipanţi ai azotului nu sînt total implicaţi în conjugarea aromatică deci aceştia ar putea atrage protonul acid al unei alte molecule de pirol.

19. Prin introducerea grupei carbonil, formula cu sarcini separate capătă o pondere mult mai mare deoarece grupa carbonil este puternic atrăgătoare de electroni. În acest fel molecula va avea regiuni cu densitate electronică mare şi regiuni cu densitate electronică mică, deci vor apare forţe dipol-dipol care ridică punctul de fierbere.

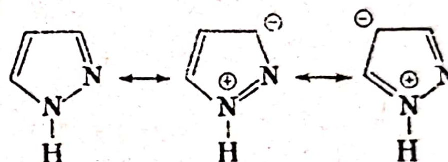
20. Formula cu sarcini despărţite este următoarea:



Masa moleculară a cumaronei este mult mai mare decît a furanului deci punctul de fierbere va fi mai ridicat la cumaronă decît la furan.

21. Scriind formulele cu sarcini despărţite ale imidazolului şi pirazolului se observă:

Imidazol


Pirazol

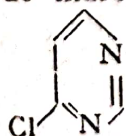
Se observă că imidazolului i se pot scrie două astfel de formule, din care una are sarcina negativă la azotul piridinic, formulă care contribuie mult la structura reală a moleculei. În cazul pirazolului acest lucru nu este posibil (azotul ar avea 10 electroni pe stratul *L*) deci molecula sa este mult mai puţin polară. Forţele dipol-dipol ridică mult punctul de fierbere al imidazolului în raport cu cel al pirazolului.

22. La pirol nu este posibilă asocierea masivă a moleculelor prin legături de hidrogen deoarece electronii neparticipanţi de la heteroatom sînt parţial implicaţi în conjugarea aromatică.

23. N-etil imidazolul nu mai prezintă hidrogen acid care ar putea realiza legături de hidrogen, deci punctul de fierbere scade în ciuda faptului că masa moleculară creşte.

24. Tiofenul are polaritate mai mare decît furanul, deoarece sulful este mai puţin electronegativ decît oxigenul, aproape la fel ca atomul de carbon. Molecula va avea caracter aromatic accentuat dar prin aceasta se formează sarcini parţiale, pozitive la sulf şi negative pe ciclu. Molecula fiind polară punctul de fierbere va creşte.

25. Molecula piridinei este destul de accentuat polară deci forţele dipol-dipol vor ridica punctul de fierbere, în ciuda masei moleculare mai mici.

26. Punctul de fierbere cel mai ridicat îl va avea deoarece formează legăturile de hidrogen ceva mai puternice, iar punctul de fierbere cel mai scăzut îl va avea:  deoarece nu formează legături de hidrogen.

27. Dioxanul este mult mai ușor solubil în apă, deoarece la aproximativ aceeași masă moleculară conține doi atomi de oxigen capabili să formeze legături de hidrogen cu moleculele solventului în timp ce eterul etilic conține numai unul.

28. Alcoolii sînt insolubili în hidrocarburi deoarece nu pot forma legături de hidrogen cu ele. Cetonele sînt solubile deoarece au molecula suficient de puțin apolară și nu au posibilitate de asociere prin legături de hidrogen între molecule de același fel pentru a împiedica pătrunderea moleculelor solventului nepolar.

29. Contracțiile de volum se datoresc forțelor speciale de atracție dintre moleculele solventului și ale solutului. Natura acestor forțe este electrostatică, forțe ion-dipol.

30. În tetraclorura de carbon, cu toate că fiecare legătură este polară, simetria perfectă în spațiu a moleculei face ca prin însumarea vectorială a momentului de dipol, rezultanta să fie zero. La cloroform $CHCl_3$ simetria este mai redusă, deci prin însumarea momentelor de dipol rezultanta nu va mai fi nulă.

31. În structura legăturii $=\overset{\delta-}{C}-\overset{\delta+}{C_6H_5}$ polarizarea este inversă față de cea din structura moleculei $-\overset{\delta+}{C}-\overset{\delta-}{C_6H_5}$. Această orientare inversă a momentului de dipol se explică ținînd seama de hibridizarea legăturilor; în toluen este o legătură formată de doi carboni sp^3-sp^2, deci cu centrul sarcinilor negative spre carbonul ciclului benzenic. În stiren legătura carbonilor este sp^2-sp^2 dar centrul sarcinilor negative este la carbonul alifatic deoarece radicalul $CH_2=$ este mai respingător de electroni decît radicalul fenil. Diferența este însă infimă, motiv pentru care μ_D este foarte mic ($\mu_D = 0{,}2D$).

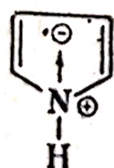
32. Explicația este oarecum asemănătoare cu cea de la nr. 31 dar carbonii implicați sînt diferiți: este vorba de o legătură simplă între doi carboni hibridizați $sp-sp^2$ în legătura $\equiv\overset{\delta-}{C}-\overset{\delta+}{C_6H_5}$.

Hibridizarea sp are procent mai mare de caracter s în orbital decît hibridizarea sp^2 deci, carbonul hibridizat sp va atrage mai puternic electronii legăturii decît carbonul hibridizat sp^2. În consecință momentul electric va fi în sens opus celui din etilbenzen unde există o legătură între carbonii sp^3-sp^2, iar valoarea momentului de dipol va fi apreciabilă, și nu neglijabilă ca în cazul stirenului.

33. Existența momentului electric în molecula azulenei se datorește completei asimetrii a moleculei, ceea ce face ca prin însumarea tuturor momentelor rezultanta să fie diferită de zero, deși fiecare componentă este egală.

34. Deși piridina are caracter aromatic electronii nu sînt repartizați uniform și anume densitatea electronică este mai mare în dreptul atomului de azot, care este mai electronegativ decît carbonul. În interiorul ciclului densitatea electronică este mai redusă, deci va apărea un moment electric mic, datorat diferenței reduse între densitățile electronice.

35. În cazul pirolului perechea neparticipantă este cedată parțial ciclului după formula



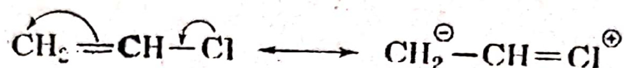
(sarcina ⊖ fiind localizată de fapt parțial la fiecare atom de carbon).

În cazul piridinei electronegativitatea azotului atrage electronii ciclului deja saturat în electroni, după formula [piridină: N⊖, ⊕] ↔ [piridină: ⊕, N⊖]. Se vede că azotul este cînd pozitiv cînd negativ deci momentele electrice vor fi orientate în sens contrar.

36. Datorită electronegativității mari a clorului legăturile C—H prezintă o densitate electronică mai redusă decît în metan, ceea ce face să crească distanța dintre atomul de carbon și cel de hidrogen. Efectul este însă foarte mic.

37. În molecula butadienei conjugarea nu are importanță mare, dovadă fiind și energia de conjugare mică. Legătura simplă se scurtează datorită hibridizării sp^2 a carbonilor care tinde să atragă electronii spre fiecare carbon, deci să scurteze legătura. Asupra legăturilor duble acest efect nu are nici o repercusiune.

38. Efectul hibridizării este același însă efectul de conjugare este mult mai slab neexistînd decît 2 forme mezomere:

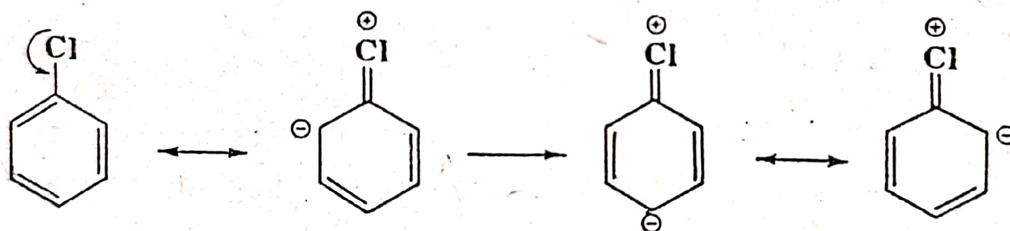


39. Diferența se explică datorită hibridizării de tip *sp*, care face ca atomul de carbon respectiv să fie mult mai atrăgător de electroni decît cel hibridizat sp^2.

40. Același răspuns cu precizarea că hibridizarea *sp* conține 1/2 proporție de orbital *s*, deci atracția între carboni va fi mai mare, scurtînd și mai mult legătura.

41. Hibridizarea carbonilor fiind sp^2 deci cu 1/3 caracter de orbital *s* electronii vor fi mai puternic atrași decît în alcani, deci legătura se va scurta pînă la aproximativ lungimea legăturii duble.

42. În clorura de fenil există aceeași cauză, hibridizarea diferită sp^2 și orbitalul *p* pur, în plus și efectului de conjugare, ce tinde să lege clorul dublu de ciclu:



43. Molecula dietinilului este perfect simetrică față de axa dusă prin legătura simplă, deci atracția reciprocă creată între cei doi carboni mediani datorită hibridizării *sp*, care scurtează legătura simplă, se va compensa. La propină, în timp ce carbonul hibridizat *sp*, atrage carbonul hibridizat sp^3, și acesta la rîndul lui îl va atrage pe cel hibridizat *sp* lungind legătura triplă cu 0,01 Å. După cum se vede efectul este foarte mic.

44. Hibridizarea fiind aceeași înseamnă că oxigenul, mult mai electronegativ decît carbonul, atrage electronii, scurtînd legătura. Acest lucru nu se poate întîmpla la alchene deoarece nu există heteroatom.

45. Aceeași explicație cu mențiunea că azotul este mai puțin electronegativ, astfel că diferența dintre legătura triplă în alchine și în nitrili este mai mică decît diferența dintre legătura dublă a alchenelor și carbonilului.

46. Pe lîngă efectul de scurtare a legăturii, datorat hibridizării sp^2 a carbonului dublu legat, în acetaldehidă mai intervine și electronegativitatea oxigenului, care deplasează electronii și mai mult, scurtînd astfel legătura.

47. Diferența mare se explică prin aceea că în paraacetaldehidă legătura carbon-oxigen este o legătură eterică, deci o legătură simplă.

48. În aminoacizi carboxilul se găsește ionizat, iar în ionul carboxil rezonanța electronică egalizează legăturile carbon-oxigen.

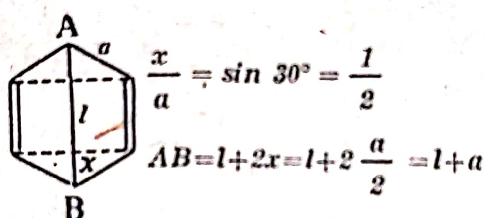
49. La alchenele substituite apare un efect de hiperconjugare π-σ care mărește ordinul legăturii simple, deci alchenele substituite sînt mai stabile decît etilena. Prin această uniformizare a ordinelor de legătură starea energetică a moleculei scade.

50. Ciclul nu este plan dar mai puțin deplasat față de un plan decît ciclopentanul. Trebuie avut în vedere și faptul că la ciclobutan conformațiile sînt complet eclipsate în conformitate cu structura plană, deci un argument în plus pentru abandonarea acesteia.

51. Un ciclu plan la ciclopentan implică 5 metileni, toți în poziții gauche față de alți doi dintre ei. Această structură defavorabilă poate fi evitată prin stricarea planității ciclului, care însă ar antrena mici variații ale unghiurilor de valență, deci o tensiune în ciclu. Rezultatul este un ciclu puțin deformat însă nu complet plan, care posedă o energie mai joasă decît cel complet plan.

52. Primul considerent este avantajul poziției ecuatoriale deoarece dă naștere la interacțiuni gauche în număr minim. Pe de altă parte conformerul axial trebuie să aibă metilii cît mai departe de inel pentru a nu interacționa cu acesta. Acest fenomen creează o tensiune în catena laterală, care nu există în cazul conformerului ecuatorial.

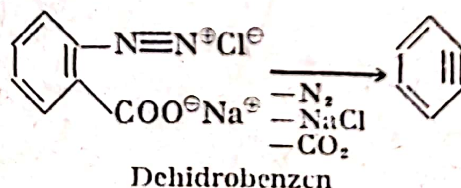
53. Se poate anticipa atît o structură plană cît și una spațială, însă în structura spațială unghiurile sînt mai aproape de valoarea lor normală decît în cea plană. În plus, structura plană ar presupune tensionarea mare a legăturilor și o diferență mare între lungimea legăturii mediane, și lungimea unei legături normale. Scriind structura moleculei vom observa în urma unui calcul simplu, și respectînd unghiurile de 120° pe care le fac cele trei orbitale hibride în structura sp^2, că legătura mediană este egală cu lungimea unei duble legături plus lungimea unei simple legături, ceea ce nu se poate întîmpla în realitate:



$$\frac{x}{a} = \sin 30° = \frac{1}{2}$$

$$AB = l + 2x = l + 2\frac{a}{2} = l + a$$

54. S-a propus ca intermediar formarea dehidrobenzenului:



Dehidrobenzen

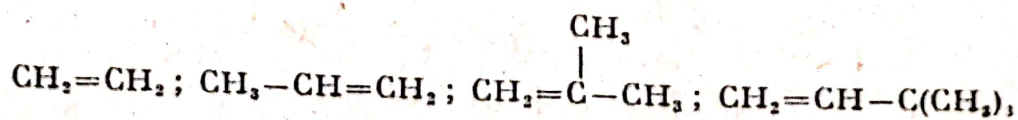
cu viață suficient de lungă, dar care se poate transforma foarte ușor în prezența oricăror agenți de adiție.

55. În molecula ciclopropanului există o legătură deosebită, cu un pronunțat caracter nesaturat, cu hibridizare diferită puțin de cea clasică sp^3, deci electronii sînt puțin mai mobili, putînd absorbi unde mai lungi.

56. Tranzițiile electronice în cauză sînt datorate electronilor p ai heteroatomului. În acest caz, lungimea de undă absorbită va fi cu atît mai mare cu cît heteroatomul va fi mai puțin electronegativ.

57. Densitatea electronică a propenei la dubla legătură este mărită datorită efectului inductiv repulsiv al metilului și datorită hiperconjugării p-σ sau datorită hibridizării sp^2 și sp^3. Deci electronii vor fi mai mobili și lungimea de undă mai mare, deoarece energia necesară tranziției electronice scade.

58. Conform celor de mai sus se poate scrie ordinea cerută:



$CH_2{=}CH_2$; $CH_3{-}CH{=}CH_2$; $CH_2{=}C(CH_3){-}CH_3$; $CH_2{=}CH{-}C(CH_3)_3$

59. Conform celor expuse mai sus ordinea cerută este:

$C_5H_{11}OH$; $C_5H_{11}NH_2$; $C_5H_{11}SH$.

60. Conjugarea electronică, adică delocalizarea electronilor într-o moleculă, presupune mărirea libertăţii de mişcare a lor. De aceea, pentru o tranziţie într-un orbital de nelegătură sau de antilegătură este necesară o energie mai mică decît la o structură lipsită de conjugare. Prin urmare, radiaţiile absorbite vor avea o lungime de undă mai mare, adică o energie mai mică deoarece

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

61. Prin apariţia unei noi duble legături conjugate orbitalii moleculari sînt din ce în ce mai puţin distanţaţi din punct de vedere energetic, fapt demonstrat matematic. Deci diferenţa de energie dintre orbitalii π şi π^* va fi cu atît mai mică cu cît există mai multe duble legături conjugate. Prin urmare, lungimea de undă va creşte din ce în ce mai încet.

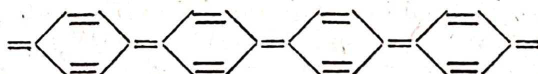
62. Primul, deoarece în cel de-al doilea conjugarea este întreruptă în dreptul ramificaţiilor, prin existenţa de legături simple una lîngă alta.

63. Ciclopentadiena adoptă structura *s-cis* a dublelor legături. Această structură este defavorizată energetic, deci în starea fundamentală a sa va fi mai apropiată de starea excitată (din punct de vedere energetic) decît va fi izoprenul fundamental de cel excitat. (Izoprenul adoptă o structură *s-trans* faţă de legătura simplă). Această diferenţă mai mică de energie necesară explică λ_{max} mai mare la ciclopentadienă decît la izopren.

64. Faptul că nu există $\lambda_{max} > 200$ nm înseamnă că nu există nici o conjugare în moleculă. Deşi formula plană ar indica o conjugare continuă molecula ciclooctatetraenei este spaţială, dublele legături găsindu-se în plane diferite. Molecula nu poate adopta forma plană deoarece unghiurile ar fi de 135° în loc de 120° cît presupune hibridizarea sp^2.

65. Asemănarea celor două spectre se datorește faptului că cele două duble legături din alenă nu se influenţează reciproc, fiind în două plane perpendiculare. În consecinţă cele două duble legături vor absorbi independent una de cealaltă.

66. La *p*-multifenil posibilitatea conjugării este nelimitată în timp ce la *m*-multifenili ea nu există decît în cadrul aceluiaşi ciclu:



67. În nitrobenzen apare o deplasare de electroni deoarece grupa $-NO_2$ exercită un puternic efect $-E$, delocalizarea electronilor închizînd culoarea unei substanţe.

68. Lungimea de undă va creşte la substanţele cu delocalizare electronică maximă. La rîndul ei delocalizarea este produsă de intensitatea efectului $-E$ al substituentului, deci ordinea va fi aceea a creşterii efectului $-E$ la substituent:

C_6H_5-CN ; C_6H_5-COOH ; C_6H_5-COH ; $C_6H_5-NO_2$.

69. Sărurile de Na sînt alcătuite din ioni negativi în care delocalizarea electronică este posibilă deci culoarea se închide pînă la nuanţa de galben.

70. Banda de absorbţie la lungimea de undă cea mai mare o va avea $C_6H_5-NH_2$ deoarece gruparea $-NH_2$ prin efectul $+E$ pe care îl exercită deplasează electronii ciclului, aceştia căpătînd o libertate mai mare.

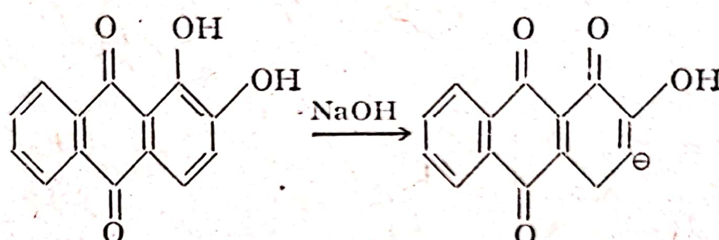
71. Spectrele se vor asemăna deoarece nu există conjugare suplimentară la derivatul difenilului. Aceasta se întîmplă datorită necoplanarităţii celor două cicluri, ce adoptă plane diferite din cauza repulsiilor existente între substituenţi.

72. Cu toate că ar trebui să existe o delocalizare electronică suplimentară, conform celor spuse la nr. 71, volumul mare al substituenților determină trecerea în alt plan a grupării $-N(CH_3)_2$ deci imposibilitatea conjugării.

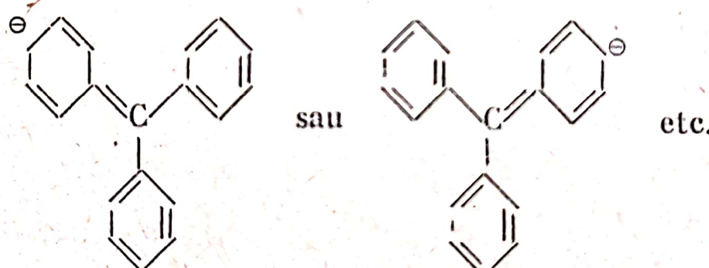
73. Culoarea ar trebui să fie mai închisă, dar în clorhidratul de anilină electronii *p* ai atomului de azot nu mai pot participa la delocalizarea electronică care are loc în cazul anilinei nesubstituite, deci spectrul va fi asemănător cu al benzenului. Cu alte cuvinte este împiedicat efectul de conjugare al substituentului $-NR_2$.

74. În ciuda faptului că ar trebui să absoarbă radiații cu lungime de undă mare, compusul absoarbe apropiat de spectrul benzenului, datorită unui efect analog cu cel de la nr. 73 și datorită volumului mare al substituentului, care împiedică coplanaritatea celor două cicluri.

75. În mediu bazic o grupă $-OH$ trece în ionul de fenoxid, în care conjugarea este mult mai puternică, deci electronii mai mobili și lumina se absoarbe la lungimi de undă mai mari:

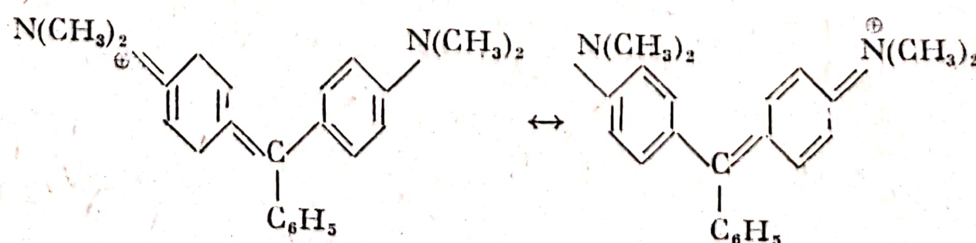


76. Prin trecere în ion posibilitățile de conjugare cresc foarte mult, deci absorbția se va face și în vizibil:



77. Coloranții azometinici au o structură specială deoarece, spre deosebire de poliene, legăturile între grupele metin sînt egale, deci conjugarea este totală. Cu apariția unei noi duble legături electronii capătă o mobilitate suplimentară, aceeași pentru fiecare nouă dublă legătură, deci deplasarea va fi oarecum proporțională cu fiecare grupă metin nou introdusă și nu din ce în ce mai mică ca la poliene:

78. Prin introducerea unei noi grupări $-NR_2$ va participa la conjugare și al doilea ciclu, cu substituientul său, deci culoarea se va închide foarte mult, datorită dublării ariei de delocalizare a electronilor:



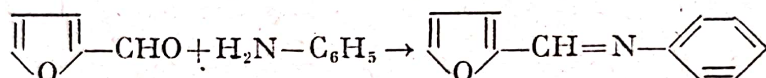
79. Prin introducerea celui de al treilea substituent de acest tip molecula va deveni perfect simetrică — vor exista trei structuri limită perfect echivalente — deci starea fundamentală va fi mai săracă în energie și deci favorizată în raport cu cea excitată. De aceea, pentru a excita molecula este nevoie de lumină cu energie mai mare decît în cazul verdelui malachit, lungimea de undă absorbită fiind mai mică, deci și culoarea substanței mai deschisă.

80. În mediu acid se fixează un proton (sau doi) pe electronii neparticipanți ai atomului de azot împiedicînd astfel conjugarea și trecînd succesiv în culoarea verdelui malachit și apoi a dimetil fucsonimoniului.

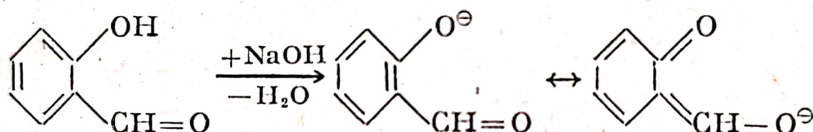
81. Prin înlocuirea cu o grupă diferită va dispare efectul de simetrie amintit la întrebarea nr. 79 iar închiderea culorii se va face normal.

82. Prima substanță conține la mijloc un ciclu cu caracter aromatic (6 electroni π, conform regulii Hückel) deci starea fundamentală va fi stabilizată în raport cu cea excitată, energia de excitare fiind mai mare și lungimea de undă mai mică, deci culoare mai deschisă.

83. În prezența anilinei are loc următoarea reacție care va da naștere unei substanțe cu posibilități mari de delocalizare a electronilor:

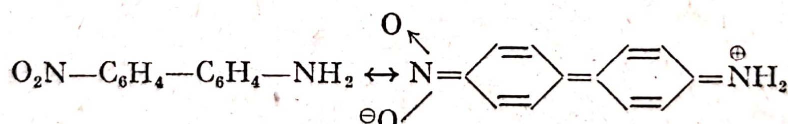


84. În mediu bazic aldehida salicilică prezintă o conjugare continuă:

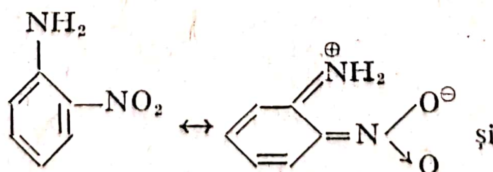


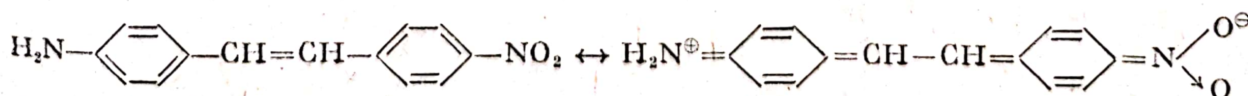
85. Gruparea $-NO_2$ fiind atrăgătoare de electroni stabilizează sarcina negativă a anionului, deci acesta va fi mai inert.

86. În cazul substituirii cu grupări al căror efect electromer este de sens opus, molecula mai poate exista într-o stare energetică joasă cu sarcinile despărțite. Acestei structuri îi corespund deplasări de electroni π, cu efect puternic batocrom. În compusul II nu există posibilitatea unei asemenea deplasări:



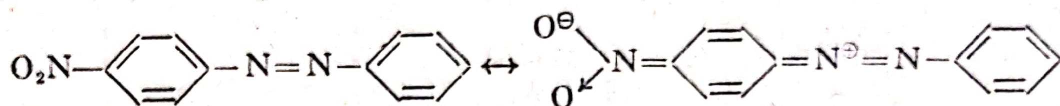
87. La *o*-nitroanilină sistemul polienic, susceptibil de a suferi deplasări de electroni π este cu mult mai redus decît în compusul al doilea



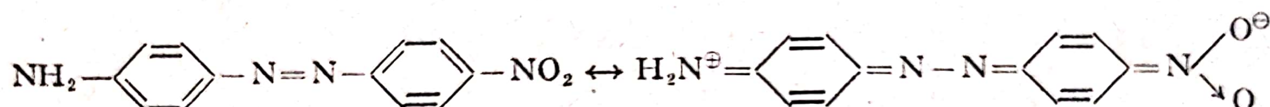


88. În cazul *p*-aminoazobenzenului este posibilă o delocalizare parţială a electronilor în moleculă în timp ce în cazul *p*-aminohidrazobenzenului nu este posibilă o delocalizare a electronilor, dublele legături ale nucleelor benzenice absorbind separat.

89. În cazul *p*-nitroazobenzenului structura delocalizată nu contribuie mult la starea reală a moleculei deoarece nu este posibilă o delocalizare pe toată întinderea moleculei:



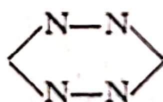
În plus, o astfel de structură presupune o sarcină pozitivă la un atom de azot deci importanţa (ponderea) acestei structuri la structura reală este neglijabilă. Pentru *p*-amino-*p'*-nitroazobenzen structura cu sarcini delocalizate este mult mai stabilă deoarece toată molecula este implicată în mişcarea electronilor:



90. Pe măsură ce polaritatea solventului creşte, culoarea se va închide. Acest lucru se explică prin aceea că solvatarea cu un dizolvant polar stabilizează structura polară a moleculei în raport cu structura nepolară, deci este stabilizată starea excitată. Ca urmare energia tranziţiilor electronice va fi mai mică iar culoarea se va închide pe măsură ce creşte polaritatea solventului.

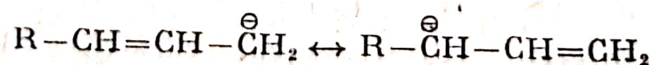
91. Conform celor spuse înainte, în stare cristalină moleculele indigoului acţionează unele asupra altora ca moleculele unui solvent foarte polar asupra unui compus amfionic. În stare gazoasă interacţiunea este minimă deci culoarea va fi mai deschisă.

92. Prin reducere compusul trece foarte uşor în dihidrotetrazină, care este incoloră:



7.3. PROPRIETĂŢI CHIMICE ÎN RELAŢIE CU STRUCTURA SUBSTANŢELOR

1. Reacţia respectivă decurge mai uşor deoarece în reacţie se formează carbanionul $R-CH=CH-\overset{\ominus}{C}H_2$. Structurile limită ale acestuia, datorate posibilităţii conjugării electronilor, deci cu întrepătrunderea orbitalilor, arată clar că ionul negativ poate avea orbitali moleculari extinşi, de energie mai joasă în raport cu molecula neutră:



$$R-CH=CH-\overset{\ominus}{C}H_2 \leftrightarrow R-\overset{\ominus}{C}H-CH=CH_2$$

2. Fenomenul este analog reacţiei dintre un acid tare şi sarea unui acid slab. Trifenilmetanul, fiind acid mult mai tare decît propanul, poate ceda acestuia hidrogenul pentru a regenera acidul slab. Ionul $(C_6H_5)_3C^{\ominus}$ format intermediar este stabilizat de către cele trei grupe C_6H_5 prin efect de conjugare electronică. În plus, ionul $CH_3CH_2CH_2^{\ominus}$ deoarece propan sodiul se găseşte în formă de ioni, este una din cele mai tari baze cunoscute, extrăgînd protoni şi din alte hidrocarburi, chiar nesaturate.

3. Aciditatea crește în ordinea: $(C_6H_5)_4C$; $C_6H_5-CH_3$; $(C_6H_5)_2CH_2$ și $(C_6H_5)_3CH$. Tetrafenilmetanul are caracterul cel mai puțin acid deoarece nu are hidrogen acid. Creșterea caracterului acid se datorește stabilității din ce în ce mai mari a anionului $C_6H_5-CH_2^{\ominus}$, $(C_6H_5)_2CH^{\ominus}$ și $(C_6H_5)_3C^{\ominus}$, care la rîndul ei este asigurată de efectul de conjugare al grupelor C_6H_5-, proporțional cu numărul lor.

4. În ordinea acidității crescînde compușii se aranjează astfel:

(1) C_3H_7OH ; (2) $CH_2BrCH_2-CH_2OH$

(3) $CH_3CHBrCH_2OH$; (4) $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-COOH$

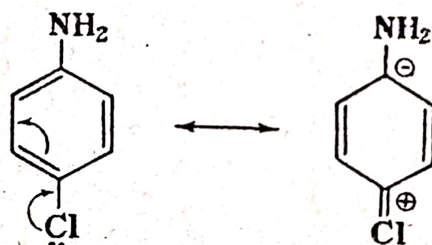
(5) CH_3-COOH

5. Baza cea mai tare este ciclohexilamina deoarece atomul de azot nu interferă cu nici un alt substituent.

Baza cea mai slabă este clorhidratul de anilină care nu mai are caracter bazic deloc, neavînd nici un dublet electronic liber.

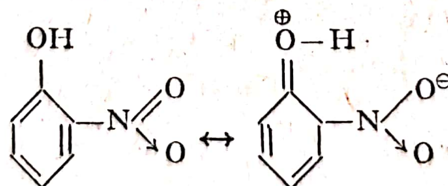
6. *Meta*-cloranilina va avea caracter acid mai pronunțat deoarece clorul, prin efectul său inductiv atractiv, micșorează densitatea electronilor σ din jurul hidrogenilor, aceștia fiind mai slab legați și deci cedați mai ușor.

7. *Para*-cloranilina va avea un caracter mai bazic, deoarece prin efectul electromer de cedare a electronilor săi clorul împiedică dubletul neparticipant de la azot să interacționeze cu ciclul benzenic, putînd astfel fi mai ușor fixat un proton:



Densitatea electronică mărită la atomul de carbon de care se leagă azotul împiedică formarea unei duble legături între carbon și azot, ca în formulele mezomere ale anilinei.

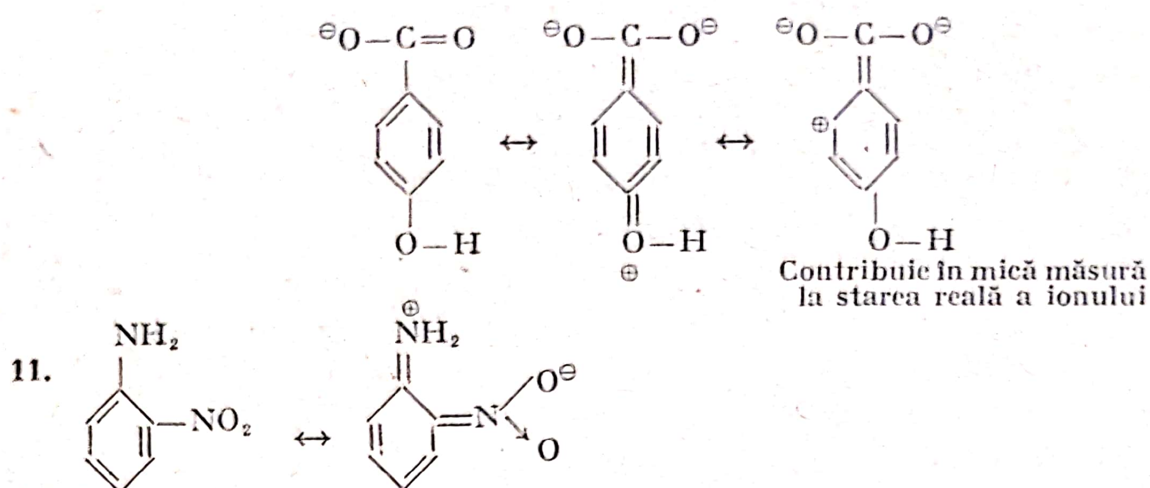
8. În cazul orto- și para-nitrofenolilor gruparea $-NO_2$ își exercită și efectul electromer, ionul format avînd posibilitatea delocalizării electronilor:



În cazul *m*-nitrofenolului deficitul electronic nu poate fi trecut la atomul de oxigen.

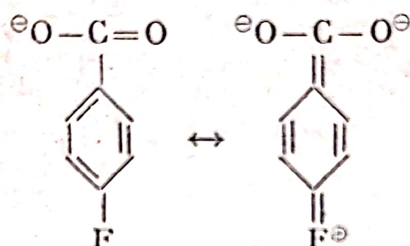
9. Acidul *meta*-hidroxibenzoic va fi un acid mai tare deoarece oxigenul, prin efectul său inductiv, va micșora densitatea electronică din jurul hidrogenului carboxilului, acesta putînd fi mai ușor cedat decît în cazul acidului benzoic.

10. Din motive asemănătoare celor de la întrebarea nr. 7 acidul *para*-hidroxibenzoic va fi un acid mai slab. În plus ionul format va avea două sarcini negative apropiate. Efectul inductiv atractiv al grupării OH nu poate contracara instabilitatea produsă de existența a două sarcini negative vecine.



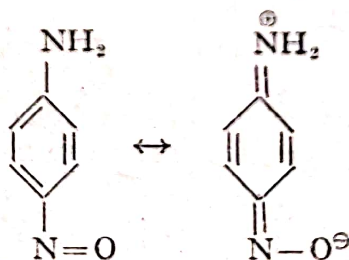
La *m*-nitroanilină această delocalizare nu este posibilă, deci perechea electronică a azotului din gruparea amino rămîne cu reactivitate normală.

12. Acidul parafluorbenzoic are anionul mai puțin stabil deoarece există două sarcini negative în regiuni vecine ale moleculei.



În cazul izomerului meta, substituentul nu acționează decît prin efectul său inductiv.

13. Anilina va avea caracter mai bazic:



La anilină posibilitatea conjugării este mai îngrădită, deci dubletul va fi mai independent, iar caracterul bazic mai accentuat.

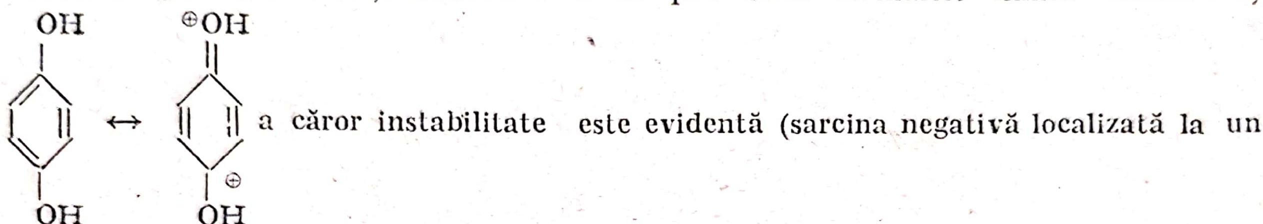
14. În cazul acidului crotonic există o conjugare electronică care defavorizează ionizarea protonului, în urma căruia s-ar forma o sarcină negativă în aceeași regiune a moleculei:

15. Din considerente asemănătoare întrebărilor nr. 10 și 9 acidul *meta*-clorbenzoic va fi un acid mai tare decît acidul *para*-clorbenzoic.

16. Piridina este o bază mai slabă decît aminele alifatice şi chiar aromatice deoarece azotul este hibridizat sp^2, deci cu 33% caracter s, sau, mai exact electronii neparticipanţi fiind plasaţi într-un orbital hibrid sp^2, cu procent mai mare de caracter s decît orbitalul sp^3 (ca în amine) vor fi reţinuţi mai strîns de nucleu deci vor rămîne mai puţin disponibili pentru a fixa un proton, adică bazicitatea va scade.

17. Prin introducerea grupelor carboxil (sau a ionului carboxiliat) în orice poziţie a unei amine aromatice bazicitatea va fi scăzută datorită efectelor inductive şi electromere atractive, şi anume mai puţin în poziţia *meta* şi mai mult în *orto para*.

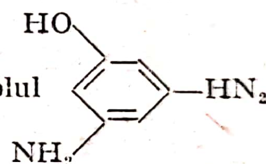
18. Rezorcina este acidul cel mai tare, urmată de hidrochinonă şi pirocatechină. La pirocatechină şi hidrochinonă se pot scrie formulele limită următoare,



a căror instabilitate este evidentă (sarcina negativă localizată la un atom de carbon). La rezorcină grupările OH nu interacţionează decît prin efect inductiv.

19. Nitrilii, de formulă $R-C\equiv N$, ar trebui să aibă caracter bazic, ca orice amină alifatică. Lipsa caracterului bazic se poate explica ţinînd seama că în legătura $C\equiv N$ azotul este hibridizat sp deci electronii neparticipanţi sînt într-un orbital cu 50% caracter s. Într-un astfel de orbital cu procent mare de caracter s electronii sînt strîns legaţi de nucleu, deci posibilitatea de a fixa protonul este complet diminuată. În consecinţă, caracterul bazic nu se va manifesta la nitrili nici în prezenţa acizilor cei mai tari.

20. Cel mai pronunţat caracter acid îl va avea 2,4-diaminofenolul



deoarece prin efect electromer (deplasînd electronii datorită conjugării p-π) sarcina negativă este situată în poziţia *orto* sau *para* faţă de carbonul substituit cu hidroxil. În cazul izomerilor cu grupa amino substituită în orice altă poziţie o formulă limită va fixa sarcina negativă chiar pe carbonul de care este legat hidroxilul, mărind astfel densitatea electronică şi micşorînd aciditatea hidrogenului hidroxilic. În plus, efectul inductiv atractiv al grupei NH_2 va polariza hidrogenul pozitiv.

21. Ionul $C_nH_{2n+1}^{\ominus}$ este una din cele mai tari baze existente şi, cum nu există altă bază mai tare, care să smulgă protonul alcanilor, reacţia $C_nH_{2n+2} \xrightarrow{B-} C_nH_{2n+1}^{\ominus} + BH$ nu poate avea loc deoarece nu există B. În cazul ionului $(C_6H_5)_{3-n}CH_n^{\ominus}$ există o bază mai tare, anume ionul $C_nH_{2n+1}^{\ominus}$, care poate reacţiona cu acidul $(C_6H_5)_{3-n}CH_{n+1}$.

22. Dizolvarea în mediu acid implică formarea unui clorhidrat solubil în apă. Formarea acestui clorhidrat este împiedicată de aglomeraţia sterică datorată celor două grupări voluminoase *terţ*-butil, astfel că azotul rămîne cu electronii săi neparticipanţi necoordinaţi.

23. Orice substituent adăugat în poziţia *orto* produce deviere a carboxilului de la coplanaritatea cu inelul benzenic, (prin efect de aglomerare sterică) deci orice natură de conjugare este împiedicată. Conjugarea electronică nu poate exista decît în condiţii de coplanaritate, datorită geometriei hibridizării sp^2. Prin evitarea conjugării aciditatea carboxilului creşte chiar faţă de acidul benzoic, deoarece radicalul fenil prezintă un efect inductiv atractiv (în raport cu legătura simplă).

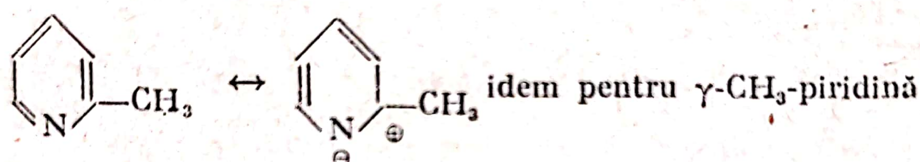
24. Datorită procentului de conjugare diferit în cele două molecule. Grupa OH prezintă un efect de conjugare cu mult mai pronunțat decît al fluorului, deci aciditatea va fi mult diminuată în molecula ce conține gruparea OH. Caracterul acid cel mai puternic îl va avea acidul *para*-fluorbenzoic, la care și efectul $-I$ este sensibil mai mare decît același efect al grupei OH, ceea ce duce la stabilizarea anionului carboxilat.

25. Izomerul *cis* nu are structură plană din cauza împiedicării sterice, deci conjugarea va fi anulată iar aciditatea apropiată de cea a acizilor monocarboxilici saturați (volumul grupei COOH este considerat mare în raport cu volumele grupelor metil sau a atomilor de hidrogen). Deci izomerul *cis* este un acid mai puternic.

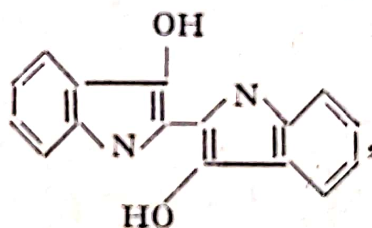
26. Faptul că pH-ul soluției este 7 se explică știind că sărurile de piriliu (halogenurile) sînt sărurile unor baze tari. Hidroxizii de piriliu sînt puternic disociați în soluție deoarece cationul piriliu este foarte stabil, avînd caracter aromatic: (6 electroni π).

27. Pozițiile α și γ sînt sărăcite în electroni deci gruparea CH polarizată pozitiv poate juca rolul unei grupări cu efect inductiv atractiv, care se manifestă asupra hidrogenilor metilici, mărindu-le aciditatea.

În poziția β densitatea electronică este mai mare, deci nu se mai întîmplă acest fenomen:

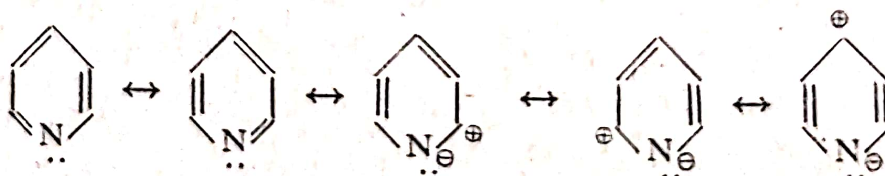


28. Leucoindigoul, cu formula



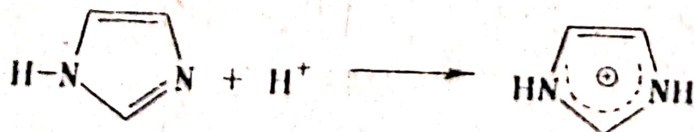
poate reacționa cu NaOH la grupările OH legate de carbonii implicați în dublele legături deoarece nucleele pirolice prezintă caracter aromatic avînd 6 electroni π. În consecință grupările OH capătă caracter fenolic.

29. Pirolul are electronii neparticipanți ai azotului delocalizați pe tot ciclul deci, azotul poate fixa foarte greu un proton, în timp ce electronii neparticipanți ai azotului din piridină nu sînt afectați de conjugarea aromatică:



30. Caracterul acid al imidazolului se datorează atracției electronilor din ciclu de către azotul piridinic. Astfel legătura N—H este slăbită iar caracterul acid accentuat.

Caracterul bazic este datorat micșorării caracterului de dublă legătură între atomul de azot piridinic și atomul de carbon, deci modificarea hibridizării azotului $sp^2 \rightarrow sp^3$ cu scăderea procentului de caracter *s* și creșterea consecutivă a bazicității:

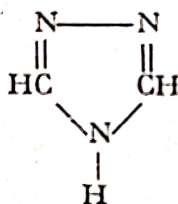


31. În cazul tetrazolului efectul inductiv atractiv al celor 3 atomi de azot piridinici din ciclu este atît de puternică încît legătura N—H este foarte slabă, deci hidrogenul este foarte uşor cedat, ajungînd astfel la o constantă de aciditate comparabilă cu cea a acizilor carboxilici.

32. Pe măsură ce creşte numărul atomilor de azot din molecula unui azol caracterul acid este mai pronunţat.

În consecinţă tetrazolul va prezenta numai un caracter acid (al hidrogenului legat de azotul pirolic) caracterul bazic fiind anulat de interacţiunile reciproce ale atomilor de azot.

La triazol caracterul bazic (foarte slab) se mai manifestă totuşi în reacţiile cu acizi tari, deoarece există posibilitatea ca doi atomi de azot de natură diferită (pirolic şi piridinic) să mai fie despărţiţi printr-un atom de carbon şi o dublă legătură, astfel ca densitatea electronică la atomii de azot piridinici să nu fie micşorată prea tare şi să nu dispară complet caracterul bazic:



33. Caracterul bazic al piridinei este diminuat datorită hibridizării sp^2 a azotului în timp ce în piperidină hibridizarea este normală, ca într-o amină secundară, sp^3. În concluzie piperidina va fi mult mai bazică decît piridina.

34. Ciclul benzenic exercită o atracţie asupra electronilor din heterociclu, micşorînd densitatea electronică a heteroatomului, deci şi a caracterului bazic.

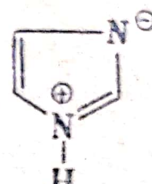
35. Primul şi al doilea compus vor prezenta caracter bazic mai accentuat deoarece azotul este hibridizat sp^3 ca în aminele alifatice.

În compusul al treilea hibridizarea este sp^2, deci orbitalul electronilor neparticipanţi va avea un procent mai mare de caracter s iar electronii vor fi mai apropiaţi de nucleu, deci bazicitatea este considerabil redusă.

În compusul I, bazicitatea este intermediară, deoarece şi hibridizarea atomului de azot este intermediară între sp^3 şi sp^2. Ordinea cerută este II, I, III.

36. Imidazolul, de formulă este izomer cu pirazolul deci nu ar trebui să aibă caracter acidobazic diferit.

Totuşi pirazolul are un caracter aromatic mai puternic decît imidazolul; $KMnO_4$ distruge imidazolul dar nu atacă pirazolul, deci electronii π sînt mai localizaţi la primul compus.

Pe de altă parte structura limită cea mai favorizată a imidazolului este : 

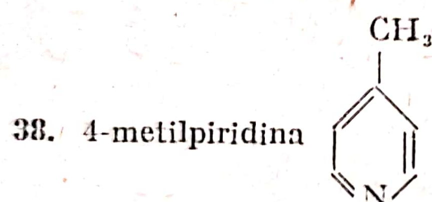
Între sarcinile atomilor de azot se interpune o dublă legătură care prin densitatea mare de electroni π micşorează interacţiunea dintre ele.

În pirazol structura cea mai favorizată este . În concluzie la pirazol delocalizarea electronică cuprinde întreaga moleculă în timp ce la imidazol electronii π fiind mai localizaţi, sînt mai expuşi atacului unui acid.

37. Dubletul electronic al azotului este puţin bazic deoarece întocmai ca şi la piridină hibridizarea sp^2 reţine electronii mai apropiaţi de atom, deci caracterul bazic scade.

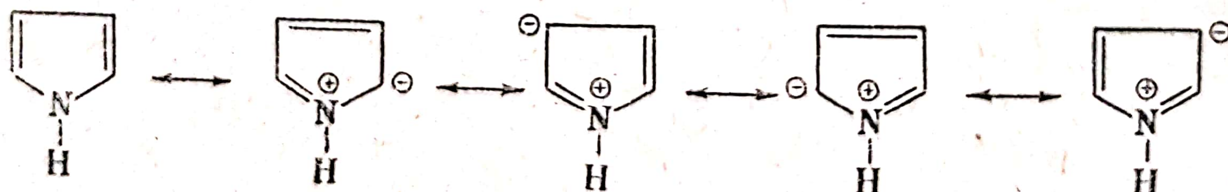
La oxigen un dublet electronic este parţial implicat în conjugarea aromatică.

Cel de al doilea dublet este singurul care conferă oxazolului bazicitate, însă şi acestuia îi este redusă bazicitatea datorită azotului din moleculă, care exercită un efect de atracţie asupra sa.

38. 4-metilpiridina  va reacţiona mult mai repede cu HCl deoarece efectul inductiv repulsiv al CH_3 va mări densitatea electronică în jurul azotului favorizînd astfel coordinaţia.

În cazul 2-metilpiridinei, grupa CH_3 deşi exercită un efect inductiv mai puternic exercită şi o repulsie faţă de noul substituent astfel că efectul global este o diminuare a vitezei de reacţie faţă de 4-metilpiridină.

39. Pirolului i se pot scrie patru structuri mezomere care implică dubletul electronic al azotului în delocalizările electronice respective, deci el nu mai este liber pentru a putea fixa un proton.

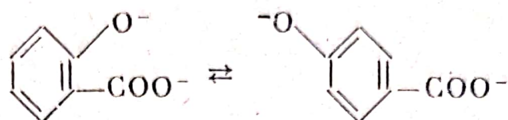


40. Cum este şi de aşteptat izomerul cel mai stabil este izomerul trans deoarece grupele fenil nu se resping ca în cazul izomerului cis.

41. Din considerente sterice, după sinteza cis 1,2-difenilciclopropanului, introducerea celui de al treilea radical fenil este foarte mult împiedicată de prezenţa celorlalte două.

42. Tautomerizarea substanţei date ar implica apariţia unei legături C—H la carbonul deja substituit cu două grupări foarte voluminoase, fenomen foarte dezavantajat energetic din motive de respingere între atomii existenţi.

43. Comportarea ciudată și unică a unei sări de sodiu diferită de cea de potasiu denotă existența unui echilibru între forma orto și para



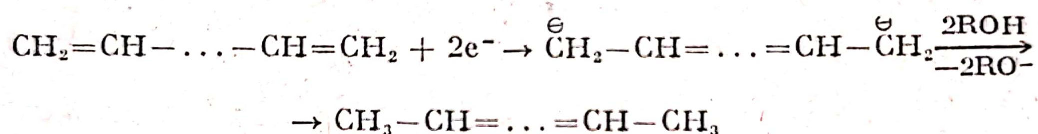
La temperatură joasă forma orto este stabilă atît pentru Na^+ cît și pentru K^+. La temperatură înaltă forma stabilă rămîne tot cea orto pentru Na^+ dar devine cea para pentru K^+.

Ionul K^+ fiind voluminos nu poate realiza legătura chelatică la temperatură mare astfel că se va izomeriza în forma para.

44. Nu, deoarece tripla legătură orientează ceilalți substituenți liniar, deci ea poate exista într-un ciclu numai de la șapte atomi de carbon în sus.

45. Da. Deoarece o structură spațială satisface orientarea valențelor carbonului în hibridizarea sp^3. Tripla legătură nu impune nici o restricție asupra existenței acestui compus.

46. Mecanismul de hidrogenare cu Na și alcool (H^+ și e^-) în cazul hidrocarburilor cu duble legături conjugate este:



$$CH_2{=}CH-\ldots-CH{=}CH_2 + 2e^- \rightarrow \overset{\ominus}{C}H_2-CH{=}\ldots{=}CH-\overset{\ominus}{C}H_2 \xrightarrow[-2RO^-]{2ROH}$$

$$\rightarrow CH_3-CH{=}\ldots{=}CH-CH_3$$

Atît în cazul alchenelor, cît și în cazul alchinelor simple formarea dianionului ar presupune două sarcini negative la atomi de carbon alăturați, structură foarte defavorizată energetic. În cazul alcadienelor cele două structuri negative sînt plasate departe una de alta astfel că nu mai interacționează atît de puternic. În concluzie reacția de reducere pentru alchene și alchine ar avea un caracter foarte pronunțat endoterm.

47. Reactivitatea față de Hg_2^{2+} presupun libertatea halogenului de a precipita Hg_2X_2 insolubil.

d și c au substituenți ce defavorizează carbocationul; d, c, b, a are doi iar c numai unul;

b — este halogenură terțiară foarte reactivă;

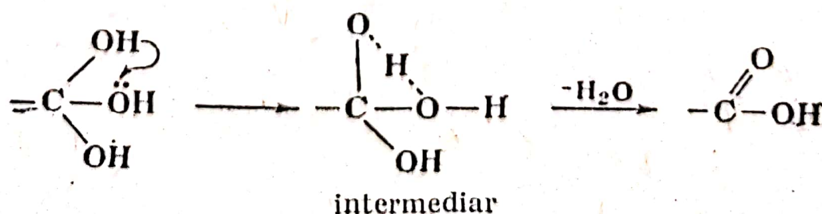
a — clorul este simultan în poziție benzilică și alilică deci foarte reactiv.

48. Compusul 2,5-dibromfuran este destul de nestabil, dar faptul că există se datorește numai simetriei moleculei care (compensează) anulează oarecum efectele respingătoare de electroni π.

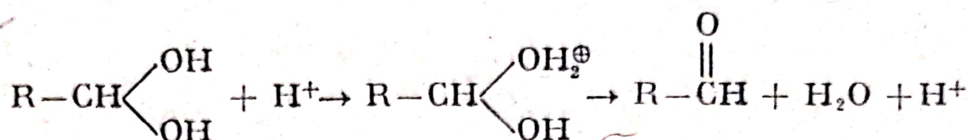
În plus, bromul are și un efect inductiv atrăgător de electroni, care poate stabiliza molecula cu cîteva kcal mol^{-1}.

49. Compușii din primul tip nu pot exista deoarece vecinătatea grupelor —OH legate de același atom de carbon duce la scăderea maximă a densității electronice la atomul de carbon. Radicalii —OR prezintă un efect inductiv atractiv mai redus.

În plus mai multe grupe hidroxil duc la eliminarea instantanee de apă, conform schemei:

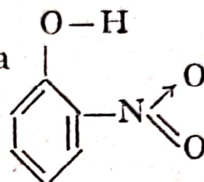


50. Catenele lungi sînt respingătoare de electroni π deci vor crea o densitate ma mare de electroni în jurul atomilor de oxigen. Această densitate suplimentară poate fixa chiar și protonii prezenți în apă (considerată în acest caz un acid foarte slab $H_2O \rightarrow$ $\rightarrow OH^- + H^+$) eliminînd astfel o moleculă de apă. Mecanismul ar putea fi următorul:



În cazul cloralului efectul inductiv atractiv al celor trei atomi de clor anulează posibilitatea protonării oxigenului și desfășurarea mecanismului de mai sus.

51. *Orto*-nitrofenolul, cu structura



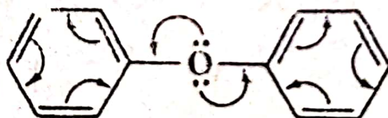
poate forma legături de hidrogen intramoleculare care împiedică formarea legăturilor de hidrogen dintre fenol și oxigenul eterului pentru o mai bună solubilizare. În cazul *para*-nitrofenolului legătura de hidrogen nu se formează intramolecular din motive sterice.

52. Efectul de conjugare se datorează suprapunerii parțiale a orbitalului *p* al halogenului cu cel π al carbonului.

Suprapunerea va fi cu atît mai mare, deci efectul mai pronunțat, cu cît halogenul are volumul atomic mai mic.

53. În structura difenileterului apare o caracteristică nouă: legăturile C—O—C au un procent parțial de dublă legătură, ca în fenol.

Se poate observa cauza scriind structura electronică ce ne interesează:

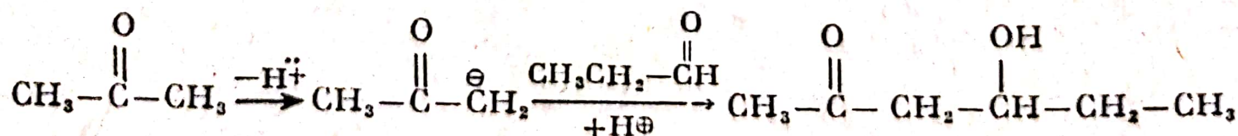


În cazul eterilor alifatici acest fenomen nu există, astfel că legătura poate fi scindată cu HBr, dar stabilitatea suplimentară dobîndită de eterii aromatici este suficientă pentru a împiedica chiar și reacția cu HI concentrat.

54. Acroleina conține o singură dublă legătură carbon-carbon însă și o grupă carbonil a cărei dublă legătură este conjugată cu cea carbon-carbon.

După cum se observă la întrebarea nr. 46 hidrogenarea are loc normal în poziția 1,4, însă transpoziția ceto-enolică reface grupa carbonil astfel că aceasta nu este redusă, iar dubla legătură este hidrogenată ca și cînd ar fi izolată.

55. Predominant va fi compusul rezultat prin extracția protonului din cetonă deoarece acesta este mai ușor extras decît din aldehidă din cauza efectului inductiv al grupei metil care defavorizează o sarcină negativă:



56. Benzaldehida nu poate suferi aldolizare deoarece nu are hidrogen în poziția α față de carbonul care să permită condensarea unei alte molecule de benzaldehidă.

57. Ciclurile de cinci atomi în care există heteroatomi își dobîndesc starea aromatică prin intrarea dubletului heteroatomului în conjugare cu electronii π ai carbonilor. Pentru a face această conjugare cît mai eficientă este nevoie de substituenți atrăgători de electroni π, ex.: COOH, CHO etc.

În cazurile ciclurilor de șase atomi, electronii neparticipanți ai heteroatomului măresc densitatea electronică peste valoarea corespunzătoare a șase electroni deci cu cît vor exista mai mulți substituenți respingători de electroni cu atît electronii neparticipanți vor fi menținuți mai strîns de heteroatom fără a împiedica astfel delocalizarea electronilor π din ciclu.

58. Este vorba de regula lui Hückel care afirmă că se formează un orbital molecular de joasă energie numai cînd există $2 + 4n$ electroni π conjugați, deci pentru $n=1$; $2 + 4 \times 1 = 6$, regulă nesatisfăcută de către ciclobutadienă unde nu există decît 4 electroni π.

59. Dianionul este stabil deoarece va prezenta 10 electroni deci o structură aromatică. Acest dianion a fost sintetizat deja.

În principiu va putea fi stabil și dicationul deoarece va avea 6 electroni, la fel ca benzenul.

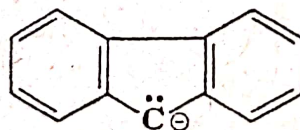
60. a) Anionul de ciclopentadienil are 6 electroni π conjugați deci un caracter aromatic în timp ce cationul are numai 4.

b) Da, se poate: cationul tropiliu are șase electroni în timp ce anionul va avea opt, deci, conform regulii Hückel nu va avea caracter aromatic.

61. a) Stabilitatea ionului de acetilenă se datorește hibridizării *sp*, cu 50% procent de orbital *s*, care reține electronii foarte aproape de nucleu, deci aceștia sînt stabilizați și puțin accesibili eventualilor reactanți.

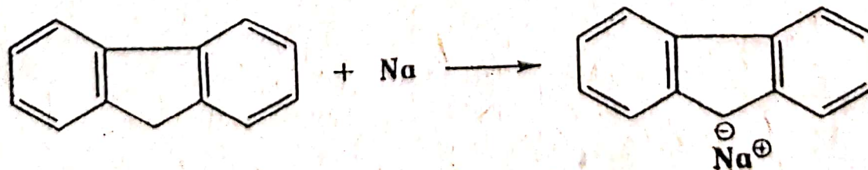
b) Ionul de ciclopentadienil este stabilizat deoarece conține 6 electroni π (conform regulii lui Hückel) ceea ce îi conferă un caracter aromatic aproape identic cu al benzenului.

c) Ionul de fluoren este identic cu cel de ciclopentadienură deoarece inelul din mijloc are tot caracter aromatic. Are 6 electroni π. Deci fluorenul se va asemăna în reacții cu antracenul.



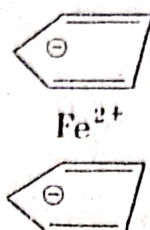
anionul fluorenului

62. Sodiul va reacționa cu fluorenul deoarece ionul negativ al fluorenului este stabil datorită apariției unui caracter aromatic conform regulii lui Hückel (14 electroni π).



pentru $n = 3$; $2 + 4 \cdot 3 = 14$ electroni deci un orbital molecular extins.

63. Structura ferocenului este

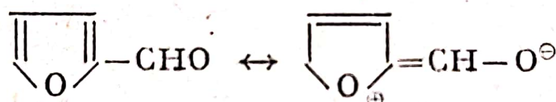


Cei doi liganzi sînt ionii de ciclopentadienil care au caracter aromatic conform regulii lui Hückel, iar proprietățile fizice ale compusului sînt perfect în concordanță cu o structură de acest tip.

64. În prima treaptă se menține un sistem aromatic deși hidrogenarea s-a efectuat oarecum mai ușor. Pentru hidrogenarea celui de-al doilea ciclu este necesară o energie egală cu cea necesară la hidrogenarea benzenului, energie care este destul de mare, deci reacția decurge mai greu.

65. α-metilfuranul este un compus nestabil care se oxidează ușor deoarece caracterul aromatic al ciclului este foarte slab.

În cazul furfurolului caracterul aromatic este mult mai puternic deci oxidarea se va face mult mai greu și numai cu aer, pe catalizatori adecvați. Caracterul aromatic este cu atît mai puternic cu cît dubletul electronic al oxigenului este mai puternic implicat în conjugare. Pentru furfurol se poate ilustra creșterea caracterului aromatic cu ajutorul formulelor de mai jos:



66. Grupele atrăgătoare de electroni —CHO, —COOH, —COOR stabilizează mult molecula furanului imprimînd ciclului un caracter aromatic. În consecință furfurolul se va asemăna cu benzaldehida.

Furanul simplu însă are un caracter aromatic foarte slab deci nu poate fi asemănat cu benzenul.

67. În prima etapă se hidrogenează numai nucleul furanic care are caracter nesaturat pronunțat, și apoi cu mult mai greu se hidrogenează nucleul benzenic, cu hidrogen sub presiune și catalizator.

68. Dublele legături aparțin atît ciclului benzenic cît și celui furanic. Hidrogenarea ciclului furanic ar duce deci la dispariția sistemului aromatic benzenoid astfel că se poate efectua numai în condiții energice.

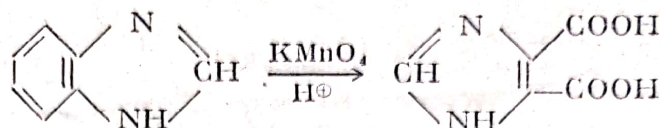
69. Polimerizarea se datorește dublelor legături ale furanului care prezintă un caracter nesaturat pronunțat. Totuși în cazul difenilenoxidului polimerizarea nu are loc nici sub acțiunea acizilor tari deoarece prin polimerizare s-ar distruge dublele legături care aparțin atît furanului, cît și nucleului benzenic deci s-ar distruge caracterul aromatic a două cicluri, lucru care ar necesita energie considerabilă.

70. Nucleul piridinei este mai stabil la oxidare decît nucleul benzenic, datorită sarcinilor parțiale care stabilizează nucleul piridinic în raport cu al benzenului.

71. În pirol caracterul aromatic este cu mult mai slab decît în azoli, deci și decît în imidazol. Legăturile duble la pirol sînt mult mai fixe deci polimerizarea decurge ușor, pentru a micșora energia sistemului.

În cazul imidazolului electronii sînt mult mai puțin ficși, deci polimerizarea nu mai poate avea loc nici chiar în prezența acizilor tari concentrați.

72. Reacţia decurge după schema:



Mersul reacţiei indică o mai mare stabilitate a ciclului imidazolic decît a celui benzenic. Stabilitatea mărită a ciclului imidazolic poate fi pusă pe seama unei mari ponderi pe care o au formulele cu sarcini despărţite în cazul heterociclului imidazolic decît în cazul ciclului benzenic.

73. Tiazolul, de structură, se aseamănă mult cu piridina deoarece atomul de sulf are electronegativitate mult prea slabă pentru a influenţa mult caracterul bazic al azotului.

În privinţa caracterului aromatic piridina se comportă practic la fel ca tiazolul, diferenţa fiind foarte mică în ceea ce priveşte caracterul bazic, piridina avînd caracter mai bazic decît tiazolul.

74. Furanul va fi cel mai puţin aromatic iar va fi cel mai aromatic deoarece cu cît coborîm în grupă electronegativitatea scade deci electronii neparticipanţi sînt reţinuţi din ce în ce mai puţin de către heteroatom, putînd fi implicaţi progresiv în conjugarea aromatică. Ca urmare, caracterul aromatic va creşte de la furan la tiofen, selenofen şi telurofen.

75. Conform celor spuse mai sus tiofenul va avea un caracter aromatic mai pronunţat decît furanul, deci energia de conjugare la tiofen este mai mare decît la furan, proprietăţile tiofenului fiind cu mult mai apropiate de ale benzenului decît ale furanului.

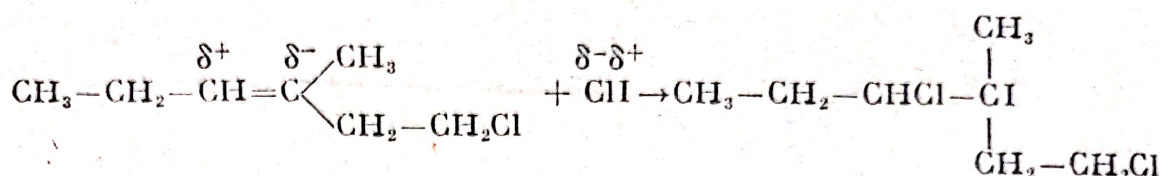
76. Tioindigoul prezintă două nuclee benzotiofenice, legate printr-o legătură carbon-carbon. Prin oxidare legătura dintre acestea se rupe, lucru care nu se întîmplă în realitate deoarece benzotiofenul este alcătuit dintr-un ciclu benzenic sudat de unul tiofenic, ambele cicluri cu caracter aromatic, deci insensibile la oxidare. În cazul indigoului ciclul indolic este mult mai puţin stabil la oxidare deoarece ciclul pirolic are caracter aromatic mai slab decît cel tiofenic.

77. α-hidroxitiofenul —OH este instabil deoarece grupa OH este respingătoare de electroni π, deci respinge electronii neparticipanţi ai sulfului din ciclu, împotrivindu-se astfel caracterului aromatic. De aceea α-hidroxitiofenul este instabil, polimerizîndu-se. Din contră, substituenţii cu efect atrăgător de electroni π stabilizează electronii neparticipanţi în conjugarea aromatică, deci compusul KOOC— —OH va fi mai stabil decît tiofenul.

78. a) $(CH_3)_2\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{CH_2} + \overset{\delta+}{Br}\overset{\delta-}{Cl} \rightarrow (CH_3)_2CCl-CH_2Br$

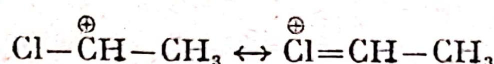
Adiţia se va face conform regulii lui Markovnikov de adiţie a hidracizilor, cu halogenul mai puţin electronegativ în locul hidrogenului.

b) Adiţia se va face contrar regulii lui Markovnikov, deoarece în moleculă este prezentă o grupare atractivă de electroni, Cl:



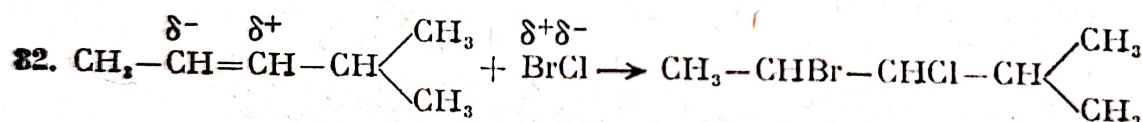
79. Mai uşor se va efectua bromurarea alchenei decît a acidului nesaturat deoarece grupa carboxil, avînd efect electromer atractiv reduce densitatea electronică a dublei legături îngreuind astfel adiţia heterolitică a bromului.

80. În această reacţie singura explicaţie a comportamentului diferit de cel prevăzut poate fi stabilitatea ionului intermediar format. Astfel intermediarul $Cl-\overset{\oplus}{C}H-CH_3$ este mult mai stabil decît intermediarul $Cl-CH_2-\overset{\oplus}{C}H_2$ datorită posibilităţii deplasărilor de electroni în cazul primului intermediar



81. Nu, deoarece compusul $\begin{matrix} C\equiv C \\ | \quad | \\ C\equiv C \end{matrix}$ nu are nici o posibilitate de existenţă. Tripla legătură orientează legătura simplă alăturată la 180° faţă de ea (hibridizare *sp*) iar compusul arătat presupune un unghi de 90°, imcompatibil cu hibridizarea dată.

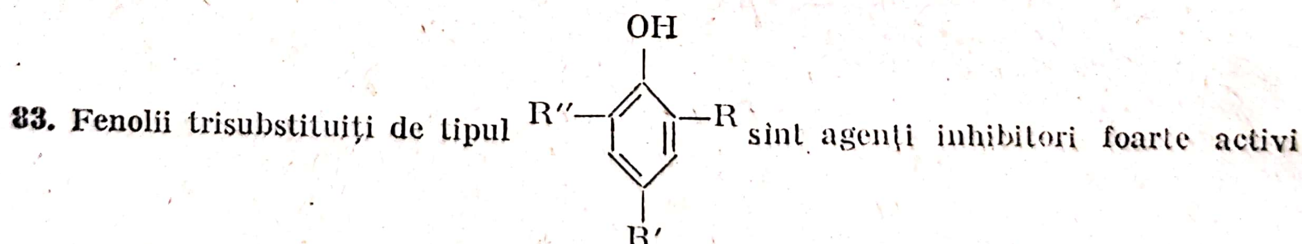
82.



Radicalul izopropil fiind mai respingător de electroni decît radicalul metil polarizarea alchenei este cea arătată mai sus, la fel şi cu BrCl; deci adiţia se va desfăşura ca în schemă.

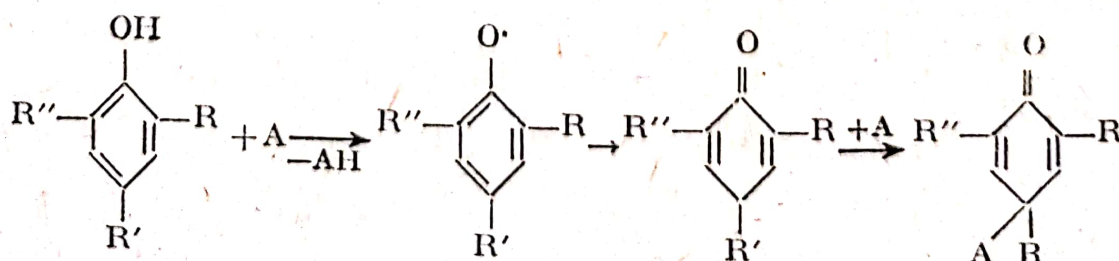
Diferenţa între efectele inductive ale substituenţilor fiind mică, în reacţie se va forma un amestec în care produsul majoritar este cel arătat mai sus.

83. Fenolii trisubstituiţi de tipul



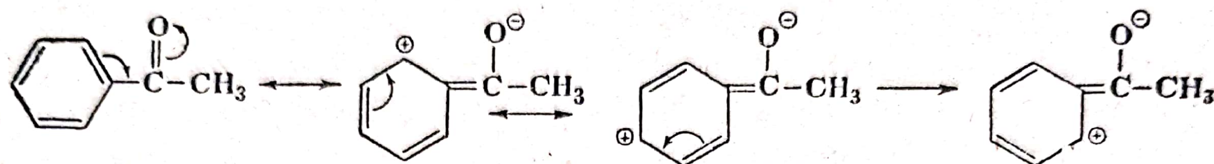
sînt agenţi inhibitori foarte activi în reacţiile radicalice deoarece au mare afinitate pentru radicali.

Iată un mecanism de inhibare a unor radicali oarecare:

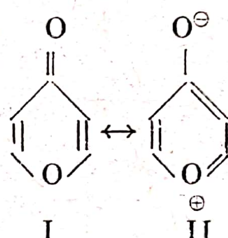


84. Bineînţeles că acetofenona deoarece la metil-mezitil-cetonă spaţiul din jurul centrului de reacţie este ocupat de radicalii cetonei. Reacţia de adiţie normală este astfel împiedicată din motive sterice.

85. Cetonele aromatice, pe lîngă faptul că prezintă substituenţi voluminoşi ca radicalul fenil, mai prezintă şi un efect de conjugare a dublelor legături, care face ca atomul de carbon al carbonilului să fie dezactivat:



86. Pentru substanţa dată se pot scrie două formule de structuri diferite:

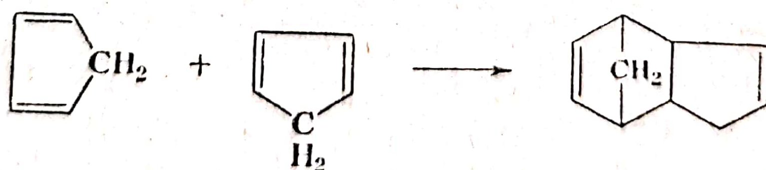


Cu RMgX substanţa va reacţiona în forma I, faţă de fenilhidrazină substanţa se va comporta ca avînd formula II.

Această diferenţă remarcabilă de comportament poate fi interpretată în felul următor: în mod normal compusul are o formulă intermediară între I şi II dar sub influenţa reactivului ea poate să adopte una din formele I sau II, astfel sub influenţa derivatului Grignard destul de puternic polarizat, delocalizarea electronilor se produce înspre formarea de I, urmată de reacţia nucleofilă între carbonil şi organomagnezian în timp ce în prezenţa fenilhidrazinei delocalizarea electronilor nu se produce, fenilhidrazina fiind mai puţin polarizată.

87. În compusul considerat cele două duble legături nu se pot roti liber faţă de legătura simplă dintre ele pentru a ajunge la o configuraţie *cis* în raport cu aceasta, condiţie esenţială pentru mersul reacţiei Diels-Alder.

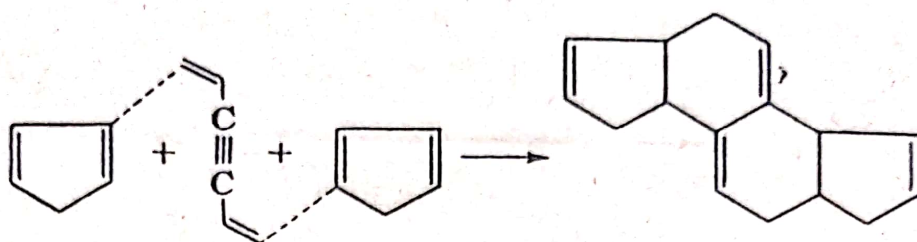
88. Prin conservare timp îndelungat ciclopentadiena suferă o reacţie Diels-Alder cu ea însăşi:



89. Gradul mare de substituţie împiedică rotaţia liberă în jurul simplei legături pentru a dobîndi conformaţia *cis* necesară reacţiei cu filodienele.

90. Caracterul aromatic al furanului este foarte redus, în consecinţă dubla legătură va fi independentă, putînd reacţiona după schema dien. Electronegativitatea mai scăzută a atomului de azot creează premisele unui caracter aromatic în molecula pirolului deci o delocalizare a electronilor π.

91. Da, se va forma un compus cu structura de mai jos:



Raportul molar este de 1 mol divinilacetilenă; 2 moli ciclopentadienă.

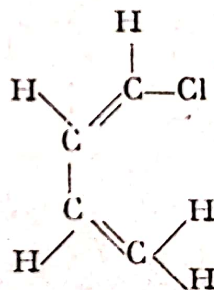
92. Din motive de împiedicare sterică.

93. Radicalii mari ca izopentilul vor exercita o respingere puternică asupra filodienei respective așa că din considerente spațiale reacția este foarte defavorizată energetic.

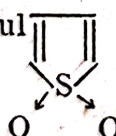
94. Monoclorbutadiena poate avea o formulă de rezonanță

deci o stabilitate suplimentară care poate îngreuna reacția. În plus, clorul fiind un substituent voluminos el se aranjează în poziția în care interacționează cel mai puțin cu hidrogenul de la carbonul 2, poziție care corespunde cu o așezare *cis* a hidrogenului față de prima dublă legătură. Această conformație împiedică însă reacția Diels-Alder din motive sterice.

Hidrogeni *cis* față de legătura dublă:



95. Răspunsul este identic cu cel de la întrebarea 90.

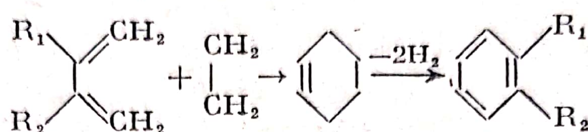
96. În compusul  electronii neparticipanți ai sulfului sînt complet sustrași conjugării aromatice datorită implicării lor în legăturile S → O. În consecință caracterul aromatic va fi complet anulat iar dublele legături se vor comporta independent față de sulf putînd lua parte în sinteze dien normale.

97. Atît pirolul, cît și indolul manifestă caracter aromatic destul de pronunțat deci nu reacționează după schema dien, caracteristică compușilor dienici nesaturați.

În cazul izoindolului de formulă N—H nu există caracter aromatic atît de pronunțat, în plus cele două legături duble din ciclul de șase atomi de carbon sînt foarte reactive.

98. O explicație posibilă ar fi următoarea: la temperaturi peste 800°C alcanii încep să se dehidrogeneze ajungînd la derivați ai etenei și butadienei. Cum însă se știe că

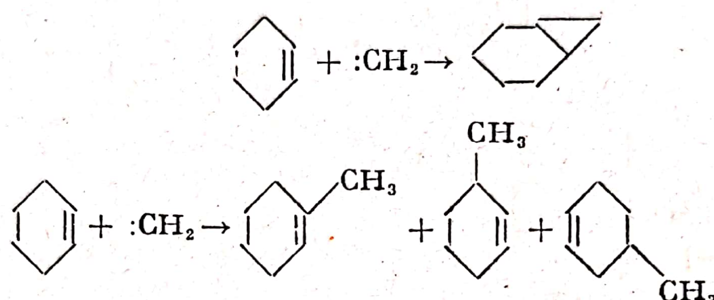
reacţia Diels-Alder este o reacţie uşor de realizat la încălzire, aceşti derivaţi ar putea reacţiona, formînd derivaţi aromatici trecînd prin stadiul de derivaţi ai ciclohexenei:



Radicalii ar putea ocupa orice poziţie în molecula butadienei.

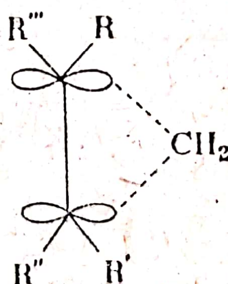
Astfel s-ar putea explica originea hidrocarburilor aromatice, dat fiind că acetilena nu se formează decît peste 1 250°C, deci, la 800°C hidrocarburile aromatice nu pot proveni prin trimerizarea acetilenei şi derivaţilor ei.

99.

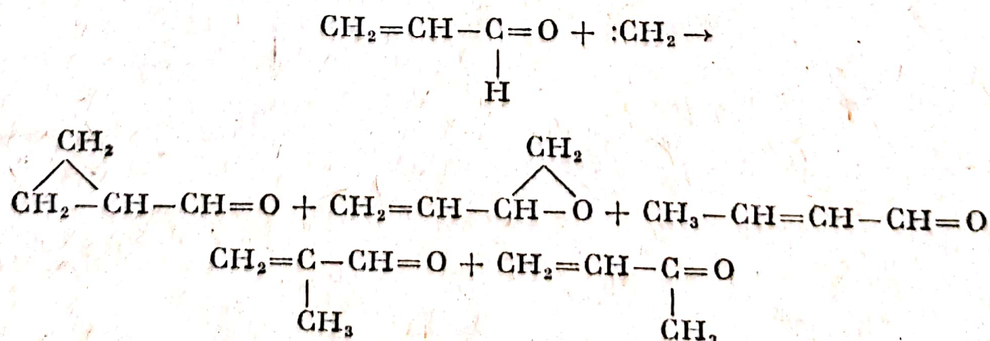


Metilena reacţionează asupra dublei legături, sau asupra legăturilor C—H dar nu asupra legăturilor C—C.

100. Atacul carbenei se face perpendicular pe planul moleculei deoarece orbitalii π, perpendiculari pe planul moleculei, sînt în plan cu ciclul ce se va forma. Astfel legăturile vor fi „îngheţate" iar substituenţii vor rămîne *trans* sau *cis*, bineînţeles avînd altă semnificaţie, decît cea iniţială, faţă de dubla legătură:



101.



102. Structura derivaţilor organomagnezieni ai pirolului este cu mare probabilitate electrovalentă, cu următoarele structuri limită predominante:

$N^{\ominus}\ MgBr^{\oplus} \longleftrightarrow N\ MgBr^{\oplus} \longleftrightarrow N\ MgBr^{\oplus}$

Prin reacția cu anhidridă acidă se va forma o cetonă în poziția α deoarece în această poziție este localizată predominant sarcina negativă a ciclului.

103. Nu se poate prepara deoarece tensiunea în ciclul unui asemenea compus este foarte mare. Tripla legătură orientează legăturile simple vecine la 180° iar compusul respectiv presupune un unghi de 90° între legături.

104. La deshidratarea glicolului se obține dioxanul în loc de etilenoxid deoarece molecula celui din urmă este foarte tensionată. Deshidratarea intermoleculară duce la un compus foarte stabil atît termic cît și chimic deoarece unghiurile legăturilor sînt normale iar legăturile eterice îi asigură o mare inerție chimică.

105. Mai ușor se va esterifica acidul care are grupe puțin voluminoase substituite vicinal OH și F deoarece prin esterificare se mărește volumul celei de a treia grupe, carboxilul.

Compusul substituit cu grupări voluminoase ca de exemplu $-NO_2$ se va esterifica mult mai dificil, din motive identice cu cele expuse la întrebarea nr. 116.

106. Din aceleași considerente de aglomerare sterică, esterificarea se produce greu la acidul benzoic substituit. În cazul acidului fenilacetic substituit, centrul de reacție este mai depărtat de „zona aglomerată“ datorită grupării metilen, astfel că esterificarea se produce normal.

107. Scriind un mecanism oarecare de reacție putem observa numai cîțiva din numeroșii produși de reacție formați:

$$C-C-C-C-C-C-C + \dot{C}H_3 \rightarrow CH_4 + C-C-\dot{C}-C \vdots C-C-C$$

$$\rightarrow C-C-C=C + C_3H_7\cdot$$

$$C_3H_7\cdot \xrightarrow{+\text{ heptan}} C-C-C-C-C-\dot{C}-C + C_3H_8 \qquad C_3H_7\cdot \xrightarrow{\text{izomerizare}} C-\dot{C}-C$$

$$C-C-C-C-C-\dot{C}-C \rightarrow \cdot C_4H_9 + C-C=C$$

$$\cdot C_4H_9 \xrightarrow{+\text{ hexan}} C_4H_{10} + C-C-C-\dot{C}-C-C-C \rightarrow \dot{C}_2H_5 + C=C-C-C-C$$

$$\dot{C}_2H_5 \rightarrow C_2H_6$$

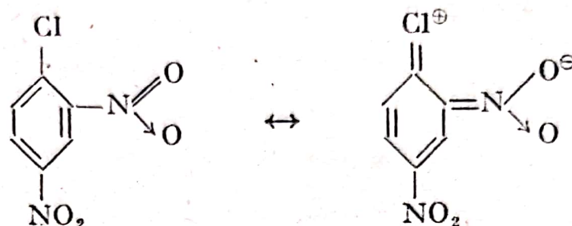
Radicalii formați inițiază fiecare noi lanțuri de reacție.

108. În poziția β densitatea mai mare a electronilor stabilizează carboxilul, care are un efect electromer atrăgător.

În poziția α sau în poziția γ densitatea mică de electroni nu poate stabiliza carboxilul, care la încălzire cedează CO_2 cu multă ușurință, molecula trecînd într-o stare energetică mai joasă:

$$\text{(piridil)}-C(=O)OH \longleftrightarrow \text{(piridiniu, } N^{\oplus}\text{)}=C(O^{\ominus})OH$$

109. Clorbenzenul prezintă un efect electromer, datorat dubletelor neparticipante ale clorului, care conferă legăturii clor-ciclu un caracter parţial de dublă legătură, deci îngreuiază hidroliza. În cazul 2,4-dinitroclorbenzenului cele două grupe NO_2 prezintă şi un efect inductiv atrăgător de electroni cumulat, care diminuează densitatea electronică a centrului de reacţie, facilitînd atacul agenţilor nucleofili ca de exemplu OH^-.



Efectul a două grupări NO_2 este şi mai puternic avînd drept consecinţă micşorarea densităţii electronice a carbonului 1. Atacul agentului nucleofil (HO^-) se face înainte de a se rupe legătura C—Cl, care este o etapă nedeterminantă de viteză a reacţiei.

110. Din motive analoage celor de la punctul 109, cu adaosul că trei grupări nitro accentuează şi mai mult efectul a două grupări.

111. Clorura de benzil este un derivat halogenat cu reactivitate mărită deoarece ionul $C_6H_5-\overset{\oplus}{C}H_2$ poate fi stabilizat prin conjugare, în timp ce clorbenzenul este un derivat halogenat cu reactivitate scăzută deoarece clorul este dezactivat prin interacţiunea sa cu caracter de dublă legătură cu inelul benzenic, îngreuind astfel hidroliza la fenol.

112. În soluţie acidă trifenilmetanul se găseşte sub formă de cation $(C_6H_5)_3\ C^+$ adică sulfat de trifenilmetil. La diluarea soluţiei ionii $(C_6H_5)_3C^+$ reacţionează cu apa formînd trifenilcarbinolul, insolubil.

113. Este exact acelaşi efect, decolorarea datorîndu-se desfiinţării conjugării ce există în ionul trifenilmetil iar apariţia precipitatului se datoreşte formării alcoolului $(C_6H_5)_3COH$.

114. Neprecipitarea ionului Hg_2^{2+} cu Cl^- sub formă de calomel, Hg_2Cl_2, se datoreşte imposibilităţii substituirii ionului Cl^- sub nici un fel de mecanism SN_1 sau SN_2.

Mecanismul SN_1 nu poate opera din motive stereoelectronice, scheletul policiclic nepermiţînd rehibridizarea atomului de carbon, cap de punte.

115. Pe lîngă faptul că mecanismul SN_1 nu poate avea loc, mecanismul SN_2 prin care poate fi înlocuit clorul cu gruparea OH^- nu este permis deoarece atacul „pe la spate" este împiedicat de către substituenţii ce aglomerează spaţiul din jurul atomului central.

116. În urma hidrolizei nitrilului ar apărea grupa COOH, mult mai voluminoasă decît grupa CN, dată fiind vecinătatea aglomerată de cele două grupe substituite deja, apariţia celei de a treia grupe voluminoase este foarte defavorizată energetic.

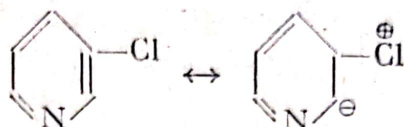
117. Benzenul are densitatea electronică oarecum mare, în orice caz prea mare pentru a putea favoriza atacul agenţilor nucleofili.

La piridină, datorită heteroatomului, densitatea electronică este micşorată, deci reactanţii nucleofili pot fi uşor legaţi de nucleul piridinei (vezi structurile de rezonanţă ale piridinei la nr. 29).

118. Poziţiile favorizate pentru atacul reactanţilor nucleofili vor fi poziţiile α şi γ deoarece ele prezintă cea mai redusă densitate electronică din moleculă (vezi formulele limită ale piridinei la nr. 29).

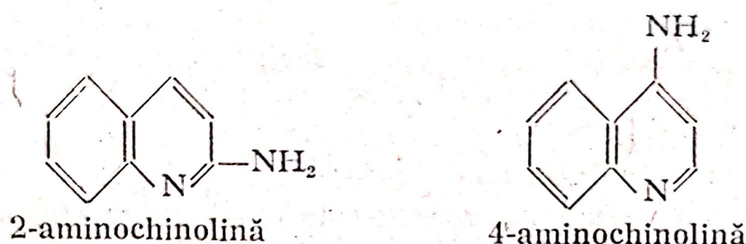
119. Cel mai uşor se vor hidroliza α- şi γ-clorpiridina deoarece β-clorpiridina prezintă caracterul clorbenzenului.

Scriind formula cu sarcini despărțite se observă o legătură mai puternică între ciclu și clor:



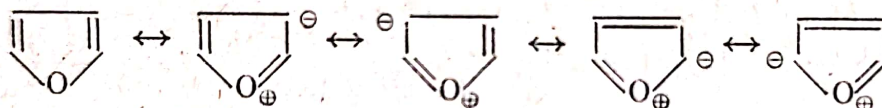
Pentru α- și γ-clorpiridină sarcina negativă este la azot, deci prin hidroliză cationul format va fi mai stabil rămînînd o sarcină negativă la azot.

120. Amidura de sodiu este un compus nucleofil (mai exact ionul $^{-}NH_2$) deci va ataca nucleul piridinic înaintea celui benzenic, care este aproape pasiv față de agenții nucleofili. Pozițiile mai sensibile sînt pozițiile α și γ, deci se vor forma doi compuși majoritari



2-aminochinolină 4-aminochinolină

121. Furanului i se pot scrie următoarele structuri limită:

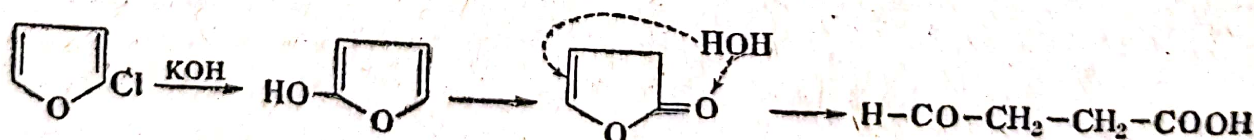


Deci în orice punct al ciclului densitatea electronică este mărită iar accesul reactanților nucleofili este astfel complet suprimat.

Totuși cele 4 structuri limită cu sarcinile despărțite nu au pondere prea mare în starea moleculei deoarece oxigenul capătă o sarcină pozitivă, ceea ce este defavorabil pentru un atom foarte electronegativ. Cu toate acestea, surplusul cu care este mărită densitatea electronică la cei patru atomi de carbon este suficient pentru ca furanul să nu reacționeze cu reactanții nucleofili ca: $^{\ominus}OH$, $^{\ominus}NH_2$ etc. În sărurile de piriliu polarizarea oxigenului este inversă, fiind favorizat atacul nucleofil.

122. Deoarece α-hidroxifuranul nu este stabil, grupa OH prezentînd un efect respingător de electroni π nefavorabil furanului; a se vedea și la problemele anterioare.

α-hidroxifuranul format intermediar se oxidează la o cetonă, care în mediu apos trece în acid după schema de mai jos:



123. În nucleul piridinei reactanții nucleofili se vor lega în pozițiile α sau γ din motive evidente privind formulele de la întrebarea nr. 35.

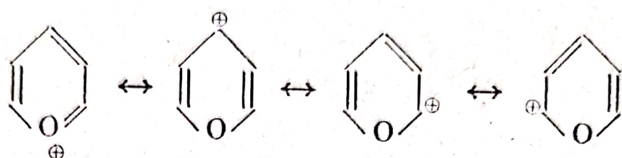
124. Motivul este electronegativitate mai mare a oxigenului care pozitivează mai puternic pozițiile α și γ ale cationului, după cum s-a arătat și la punctul 88.

125. Va fi mai stabilă, mai puțin reactivă, sarea de piriliu cu substituienți respingători de electroni prin efect inductiv. Acest lucru se explică ușor ținînd seama că oxigenul este un element electronegativ care nu suportă sarcini pozitive, deci substituenții respingători de electroni măresc densitatea electronică la oxigen, stabilizînd molecula.

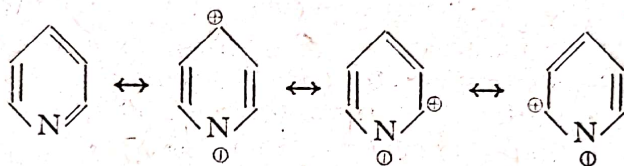
În concluzie $\overset{\oplus}{O}$—CH_3 $Cl^{\ominus}$ va fi mai stabilă decît $\overset{+}{O}$—CHO Cl^{-}

126. Mai uşor va reacţiona cu reactanţii moleofili sarea de piriliu din motive ce vor fi expuse mai jos.

Formulele limită ale sării de piriliu sînt:



iar ale piridinei vor fi:



Se observă uşor că oxigenul fiind mai electronegativ decît azotul va avea densităţi electronice mai mici în poziţiile α şi γ, deci atacul nucleofil se va produce mai uşor în cazul cationului de piriliu. În plus, agentul nucleofil fiind $R-NH^{\ominus}$ va fi mai uşor acceptat de către un ion pozitiv decît de o moleculă cu sarcini despărţite.

127. Se observă că poziţia α are o probabilitate dublă de a fi atacată deoarece există de fapt două poziţii α şi doar una singură γ.

128. Această anomalie se explică prin faptul că poziţia *para* este avantajată din punctul de vedere al descongestionării spaţiului din jurul nucleului benzenic. Cel de al doilea substituent se leagă în poziţia *para* cu viteză mai mare decît în poziţia *orto* deoarece în poziţia *orto* există în apropiere primul substituent care respinge a doua grupare. Diferenţa de energie pare să fie favorabilă substituirii în poziţia mai depărtată. Cu alte cuvinte efectul steric predomină asupra densităţii electronice mai mari.

129. Cel mai uşor se va bromura cetona cu radicali primari apoi cele cu radicali secundari şi apoi cele cu radicali terţiali.

130. Substituţia electrofilă decurge mai greu la eterii fenolilor decît la fenol deoarece nucleul este mai puţin activat de gruparea $-OR$ decît de gruparea $-OH$. Diferenţa de activitate între cele două grupări se datoreşte diferenţei care există între intensităţile efectelor inductive provocate de ele.

Grupa $-OR$ va avea un efect inductiv mai slab decît $-OH$ deoarece radicalul alchil, fiind respingător de electroni, creşte densitatea electronică a atomului de oxigen, care îşi va diminua capacitatea de deplasare electronică şi implicit de perturbaţie a sistemului electronic al benzenului.

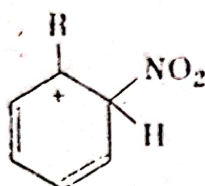
131. Da, se va obţine deoarece efectul electromer exercitat de grupa NO_2 se poate propaga pe catenă pînă la ciclu. Cantitatea obţinută va fi însă mai mică decît în cazul nitrobenzenului deoarece efectul inductiv este anulat de lungimea catenei.

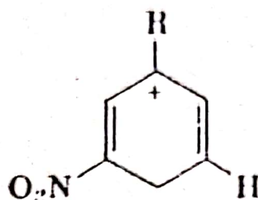
132. În cazul nitrării compusul $C_6H_5-CF_3$ regulile lui Holleman nu se mai aplică deoarece efectul inductiv este foarte puternic, lăsînd poziţia *meta* mai activă faţă de NO_2. Deci intrarea se va face în poziţia *meta*.

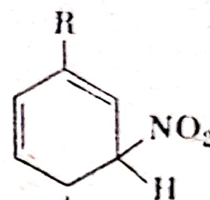
133. În compusul $[C_6H_5-N(CH_3)_3]$ Cl efectul electromer este complet anulat deoarece azotul nu mai posedă electroni neparticipanţi. Va intra în acţiune doar efectul inductiv atractiv al azotului iar nitrarea (sau orice altă substituţie electrofilă) se va face în poziţia *meta*.

134. În compusul $C_6H_5-(CH_2)_4-NO_2$ efectul inductiv atrăgător de electroni al grupei NO_2 este anulat de lungimea catenei iar cel electromer este anulat de faptul că delocalizarea electronilor nu se poate propaga de-a lungul unei catene saturate. În consecință substituția electrofilă se va efectua în pozițiile *orto-para.*

135. Formulele derivaților substituiți electrofil (de fapt a complexului lor activat) este: R = radical alchil







Eliminarea protonului se face pentru a restabili echilibrul electric.

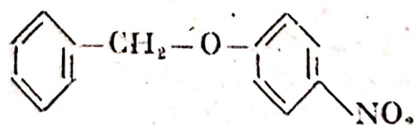
Complecșii activați cu starea energetică mai scăzută sînt cei în care sarcina pozitivă se găsește la grupa alchil deoarece aceasta o stabilizează.

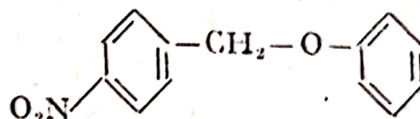
Acești complecși activați sînt rezultați la atacul în pozițiile *orto-para.*

136. La tratarea benzenului cu BrCl se va obține brombenzenul iar la tratarea cu ICl se va obține iod benzenul.

Br—Cl este polarizat apreciabil iar molecula de benzen este atacată cu capătul pozitiv al moleculei. Deci Br^+, respectiv I^+ sînt ioni electrofili mai puternici decît Cl^- și în consecință se vor substitui înaintea clorului.

137. Se pune problema nitrării unui compus cu două cicluri benzenice independente. Nitrarea se va face la ambele nuclee, dar în majoritate se va forma produsul de nitrare la nucleul cel mai activat. Dintre substituenții prezenți este clar că —OR activează mai mult nucleul decît $-CH_2$, deci viteza de substituție a nucleului legat de oxigen va fi mai mare, în concluzie majoritar va fi produsul:

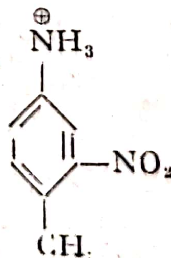


și nu produsul


138. Existența triplei legături, deci a două dublete π independente unul de altul creează posibilitatea conjugării, deci a unui efect electromer respingător +E, ca în cazul halogenobenzenilor. Al doilea dublet nu este implicat în conjugare deoarece nu este în același plan cu ciclul benzenic.

În concluzie se va nitra la fel ca halogeno-benzenul în poziția *orto-para.*

139. În condițiile acidității amestecului sulfonitric, anilina se găsește sub formă de sare $(NH_3^+)SO_4^{2-}$. În această situație azotul nu mai poate să-și exercite efectul electromer rămînînd doar efectul inductiv atractiv care orientează în *meta.* Grupa CH_3 orientează și ea în aceeași poziție deci compusul se va nitra astfel:

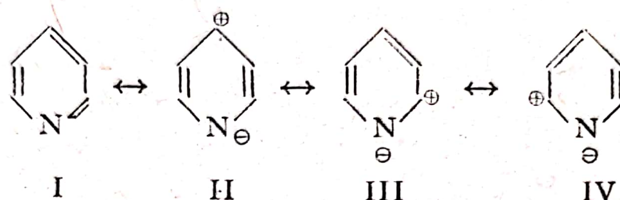


140. Al patrulea inel benzenic în jurul unui singur atom de carbon se introduce foarte greu datorită respingerii mari care ar exista într-un amestec compus.

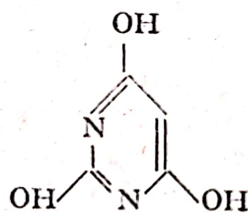
141. Mai sensibil la atacul reactanților electrofili este benzenul deoarece piridina, datorită atomului de azot, are densitatea electronică la fiecare atom de carbon diminuată.

142. Scriind structurile limită ale piridinei se observă că poziția β rămîne mai puțin afectată de electronegativitatea atomului de azot, deci cu toată micșorarea densității electronice suferite, poziția β rămîne singura unde reactanții electrofili au acces.

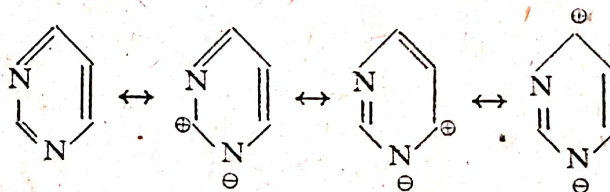
143. Piridina reacționează greu la atacul electrofil în timp ce în cazul piridin-N-oxidului electronii neparticipanți ai azotului sînt implicați în coordinația N → O, nu mai intră în conjugare cu electronii π ai inelului benzenic:



144. Acidul barbituric prezintă grupe OH, care permit activarea singurei poziții rămase libere, față de reactanții electrofili:



Pe de altă parte pirimidinei nu i se pot scrie decît următoarele formule limită, în care nu apare nici o poziție cu densitate de electroni mărită:

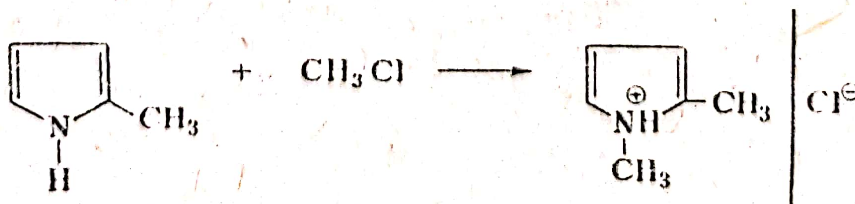


Pentru 2,4,6-trimetilpiridină situația este asemănătoare.

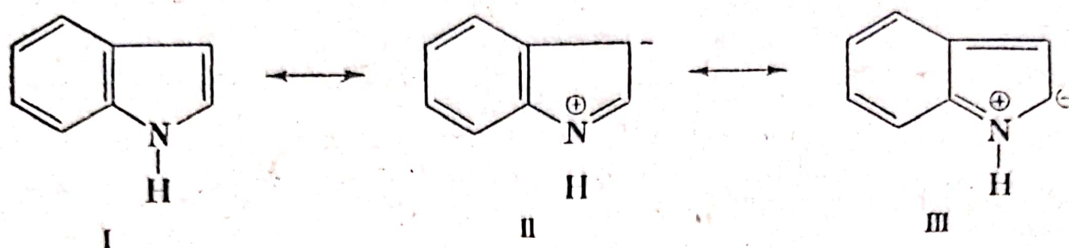
145. Nitrarea se face cu amestec sulfonitric în care agentul de nitrare este ionul NO_2^+, deci un agent electrofil.

Produșii de nitrare vor fi derivați nitrați ai nucleului benzenic deoarece acesta este mai sensibil decît piridina la atacul electrofil din motive discutate în alt loc.

146. α-metilpirolul are un caracter mai bazic deoarece grupa CH_3, respingătoare de electroni, fixează electronii neparticipanți la azot, făcîndu-l pe acesta capabil să funcționeze ca o bază:

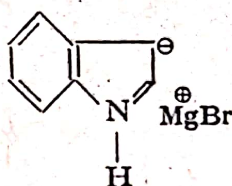


147. Indolul are densitatea electronică maximă în poziţia β datorită următoarelor formule de rezonanţă:



Formula III va participa puţin la hibridul de rezonanţi deoarece presupune desfiinţarea sistemului aromatic al benzenului. Ca urmare formula II va avea cea mai mare pondere dintre formulele cu sarcini despărţite, iar densitatea electronică va fi maximă în poziţia β.

Structura derivatului organomagnezian este:

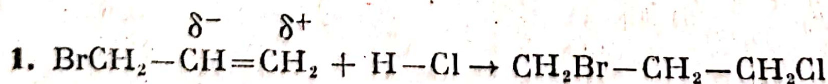


148. Este valabil răspunsul de la întrebarea 147, diferenţa fiind datorată formulelor de rezonanţă predominante.

149. Substituentul prezent are un caracter atrăgător de electroni foarte puternic, atît prin efect inductiv cît şi electromer, ducînd la formarea unui caracter aromatic deplin.

În consecinţă substanţa se va nitra la fel ca şi benzenul, dublele legături ne mai manifestîndu-se independent.

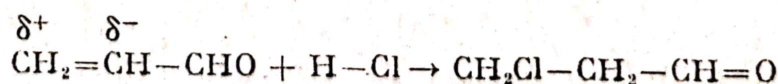
7.4. SCHEME DE REACŢIE



1. $BrCH_2-\overset{\delta-}{CH}=\overset{\delta+}{CH_2} + H-Cl \rightarrow CH_2Br-CH_2-CH_2Cl$

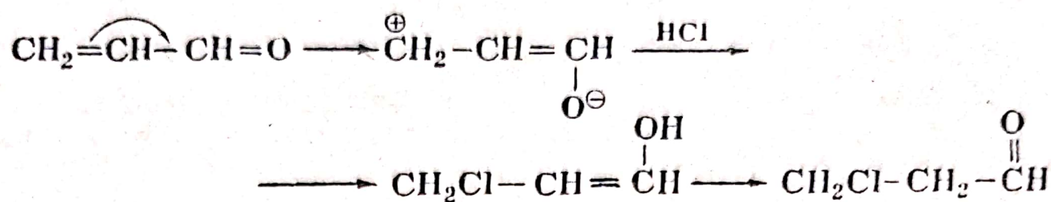
Adiţia se face contrar regulii lui Markovnikov deoarece atomul de brom exercită un efect inductiv atrăgător de electroni schimbînd polarizarea moleculei în raport cu hidrocarbura din care provine.

2. Gruparea $-CHO$ este atrăgătoare de electroni prin efect inductiv astfel că adiţia se va face conform schemei:



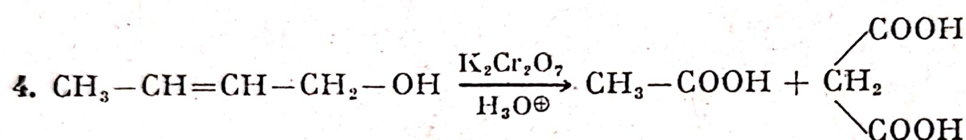
$$\overset{\delta+}{CH_2}=\overset{\delta-}{CH}-CHO + H-Cl \rightarrow CH_2Cl-CH_2-CH=O$$

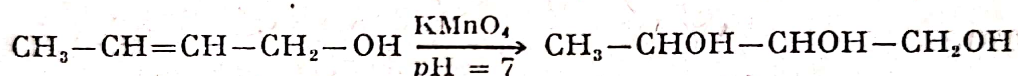
Acesta va fi produsul de reacție majoritar, dar se va forma și puțin produs $CH_3-CHCl-CH=O$, deoarece în prezența luminii reacția ar putea decurge și radicalic. Un alt mecanism care să explice formarea produsului majoritar ar fi:



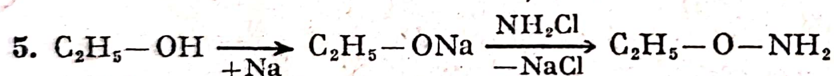
această adiție 1,4 fiind specifică dienelor conjugate. Transpoziția următoare este un caz normal de transpoziție cetoenolică.

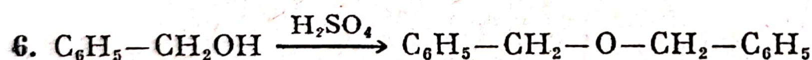
3. c este corectă deoarece în cazul a, b, d agentul oxidat atacă și dubla legătură C=C astfel că se formează acidul alcool sau acid aldehidă. Ag_2O proaspăt preparat este un oxidant selectiv lăsînd legătura dublă C=C neatacată.

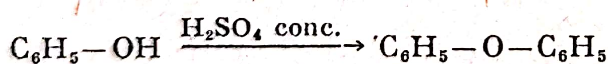


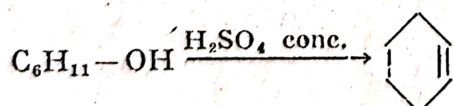


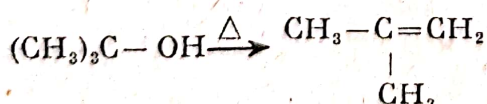
Permanganatul în mediu neutru este un agent oxidant slab astfel că transformă dubla legătură în diol, în timp ce dicromatul în soluție acidă este un agent oxidant foarte energic, rupînd dubla legătură și ajungînd cu oxidarea pînă la acizi.











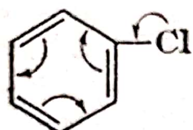
7. Se preferă sinteze Williamson pentru a nu se pierde alcoolul sub formă de alchenă prin procedeul cu cataliză acidă în cazul alcoolului etilic.

În cazul dimetil eterului se poate lucra prin deshidratare, deoarece alcoolul metilic nu are posibilitatea de deshidratare intramoleculară, datorită prezenței unui singur atom de carbon, insuficient pentru a forma o alchenă.

8. Nu se aplică procedeul amintit deoarece s-ar obține un amestec de eteri simetrici și micști.

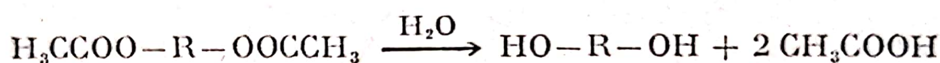
9. Mai avantajoasă este reacția a):

deoarece decurge cu randament maxim. Mărimea randamentului se datorește faptului că în reacția b) derivatul halogenat este un derivat benzenic, avînd halogenul dezactivat


legat printr-o legătură cu un procent oarecare de dublă legătură.

10. Mai avantajoasă este reacția a) deoarece în cazul reacției b) poate apărea o transformare secundară, anume eliminarea de HX din derivatul halogenat terțiar. În cazul a) această reacție nu apare, astfel că există posibilitatea obținerii cu randament mare a produsului cerut.

11. Hidroliza în mediu bazic duce la 51% alchenă, deci se face cu prea mare pierdere de aceea se lucrează în mediu acid, și anume se esterifică întîi halogenura cu ionul CH_3COO^- urmînd apoi hidroliza apoasă a esterului. (Hidroliza are de fapt loc în mediu acid deoarece rezultă și acid acetic care creează mediu slab acid):

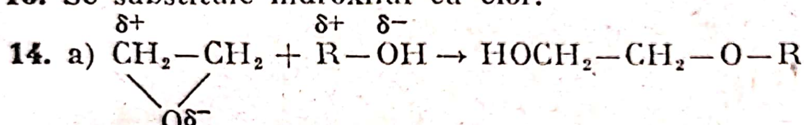


$$H_3CCOO-R-OOCCH_3 \xrightarrow{H_2O} HO-R-OH + 2\,CH_3COOH$$

12. Produșii rezultați pot fi: alchene, eteri, dieteri, carbonili.

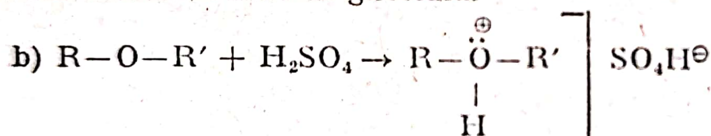
13. Se substituie hidroxilul cu clor.

14. a)

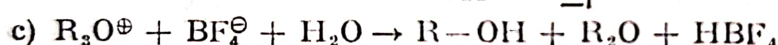


Se formează monomeri al glicolului

b)

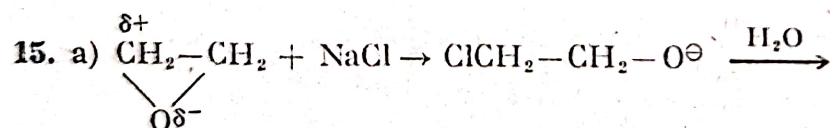


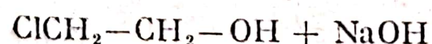
c) $R_3O^{\oplus} + BF_4^{\ominus} + H_2O \rightarrow R-OH + R_2O + HBF_4$



Sărurile de trialchil oxoniu sînt donori de carbocationi foarte activi (cei mai puternici cunoscuți) astfel că extrag ionii OH și din combinații mai puțin ionizate decît apa.

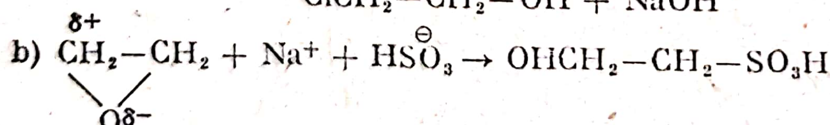
15. a)



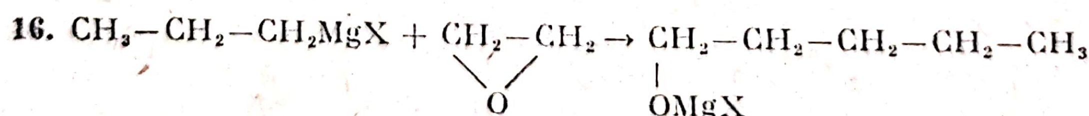


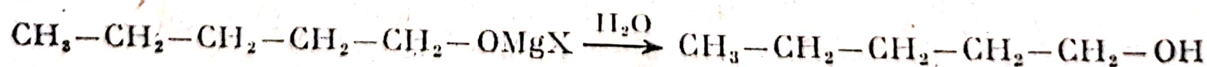
$ClCH_2-CH_2-OH + NaOH$

b)



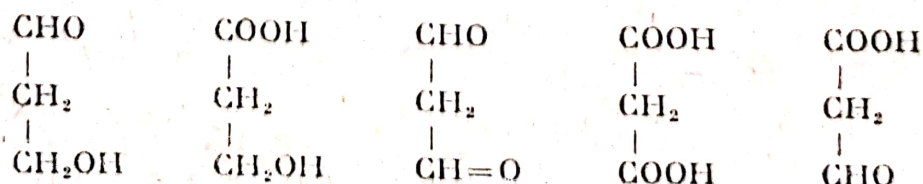
16.





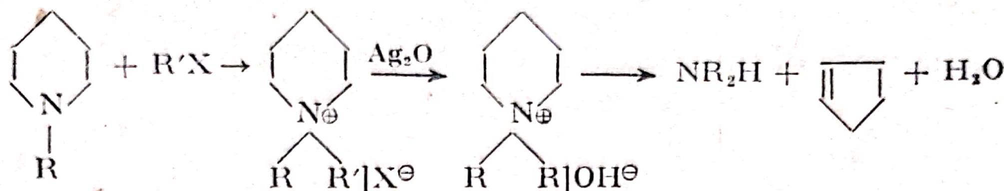
$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OMgX \xrightarrow{H_2O} CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH$$

17. Oxidarea poate merge pînă la carbonil sau pînă la carboxil deci, compușii obținuți pot fi:



18. Metoda Hofmann de obținere a aminelor nu este avantajoasă deoarece amina primară reacționează în continuare formînd amina secundară apoi terțiară, obținîndu-se astfel un amestec de amine primare, secundare și terțiare.

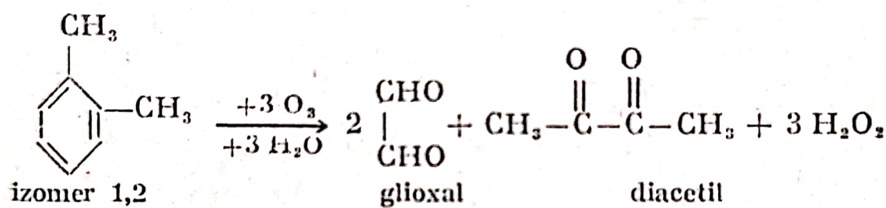
19. a)

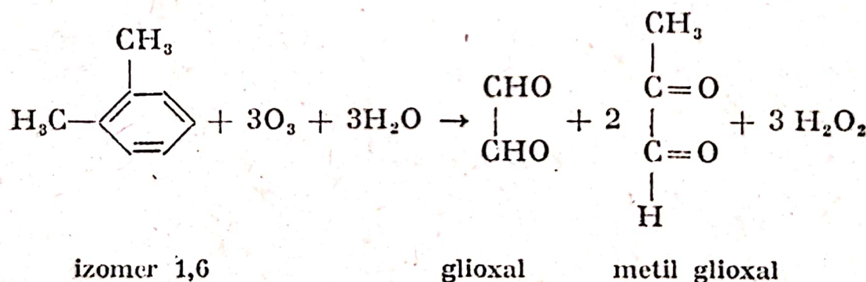


Reacția decurge astfel în cazul în care R și R' sînt radicali mai scurți decît ciclohexilul. În caz contrar se va transforma în alchenă radicalul cel mai lung.

b) Nu reacționează deoarece amina terțiară nu are nici un hidrogen mobil care să se elimine sub formă de HCl cu clorul clorurii acide. Celelalte grupe substituite pe scheletul hidrocarbonat nu au absolut nici o influență asupra aminei terțiare.

20. Cu ajutorul acestei reacții se poate demonstra echivalența izomerilor 1,2-disubstituiți cu izomerii 1,6-disubstituiți: Reacțiile decurg astfel: (după previziuni teoretice)





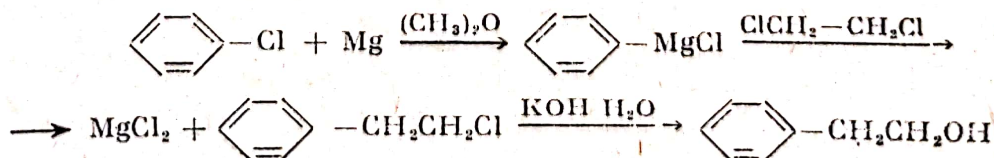
În realitate se obțin toți trei produșii scriși mai sus: glioxal metilglioxal, diacetil în raport molar de 3 : 2 : 1.

Dacă se adună produșii de reacție de la cele două reacții se observă că ar rezulta 3 moli de glioxal, 2 moli de metil glioxal și un mol de diacetil.

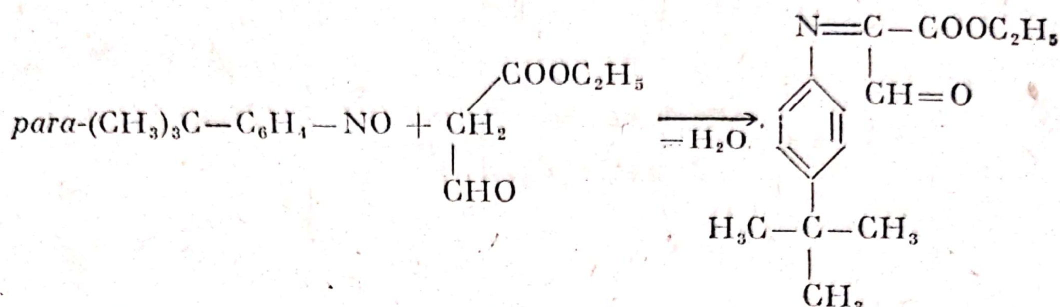
Deci, amestecul obținut practic este astfel alcătuit ca și cum ortoxilenul ar fi format din o parte din izomerul I și o altă parte de izomer II.

Prin aceasta se demonstrează că de fapt cei doi izomeri sînt aceiași deoarece *o*-xilenul n-a putut fi scindat în doi izomeri teoretici, sau că cele șase legături din benzen sînt identice, fără caractere separate de dublă sau simplă legătură.

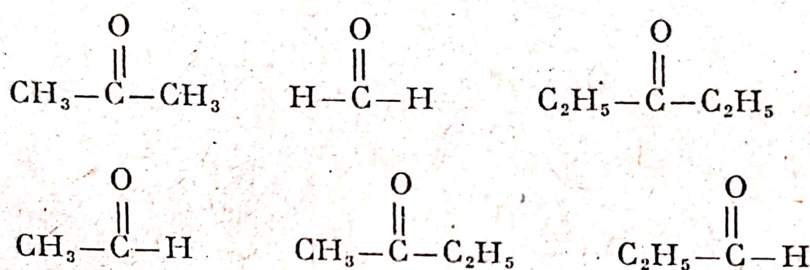
21.



22. Reacţia dată, în ciuda dificultăţii aparente, nu comportă decît o eliminare de apă deoarece grupa metilen este activată prin vecinătatea grupei ester şi grupei carbonil :

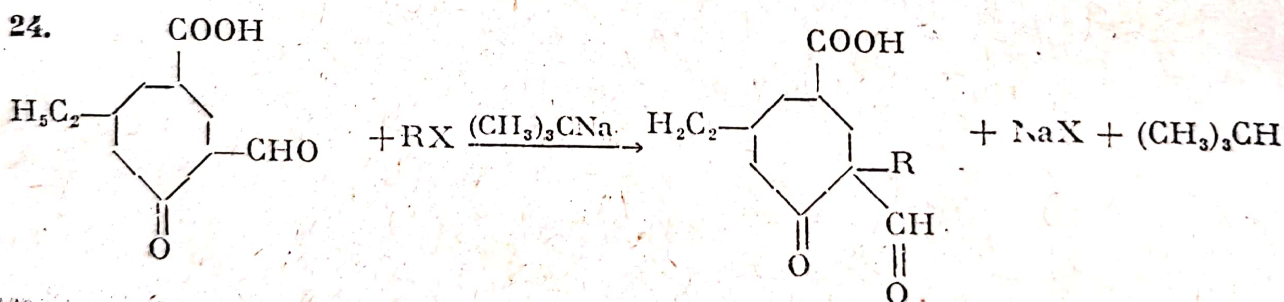


23. Produsele formate în urma reacţiei sînt cetone simetrice rezultate de la acelaşi acid şi cetone mixte : (sau aldehide în cazul în care R provine de la HCOOH) :



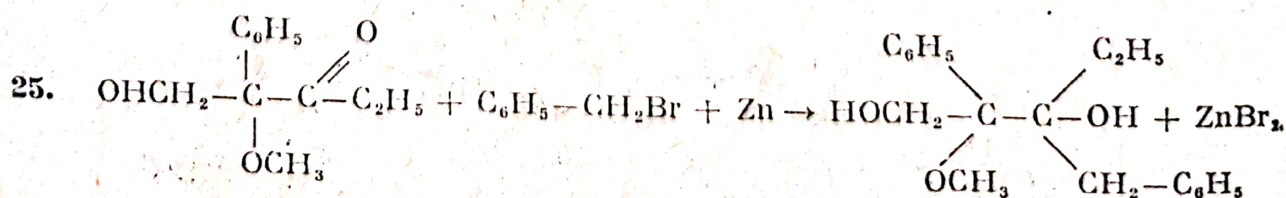
Bineînţeles în cele două etape diferite ale reacţiilor se va forma şi $CaCO_3$.

24.

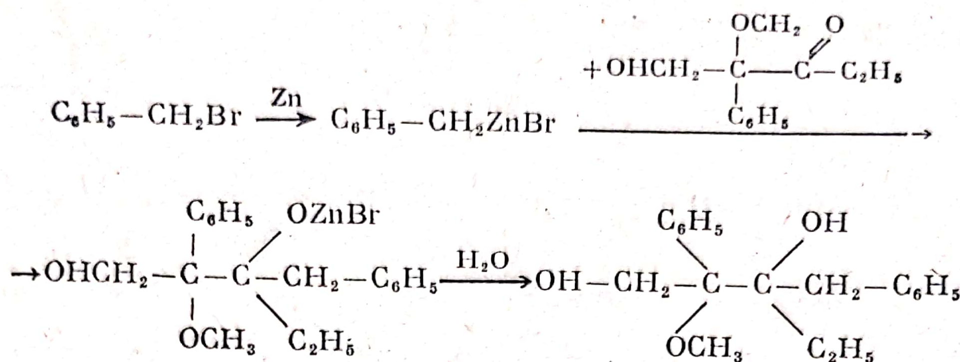


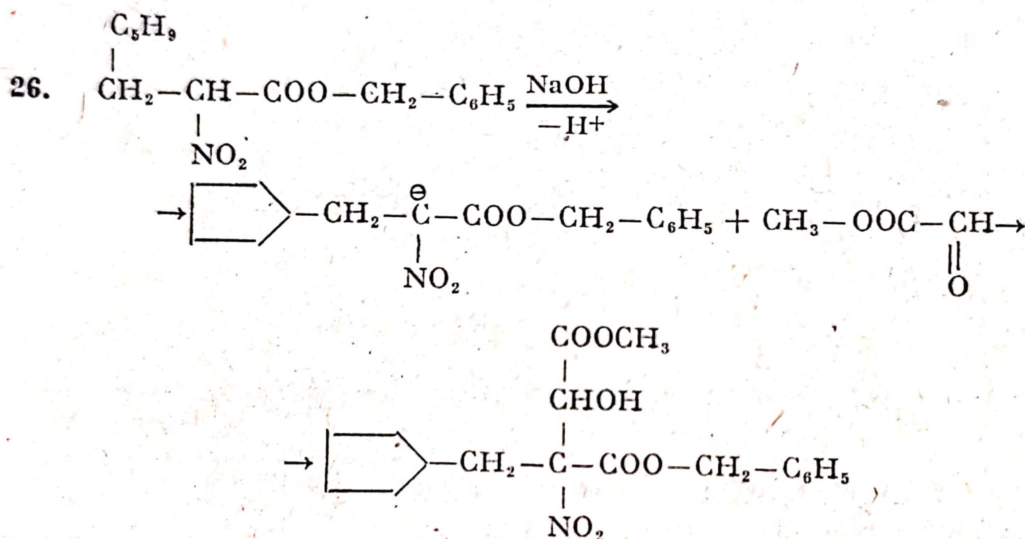
Este vorba de o condensare Claisen în prezenţa unei baze tari, $(CH_3)C^{\ominus}$. Baza acceptă hidrogenul (sub formă de proton) de la carbonul cel mai activat (în α faţă de carbonil) iar anionul format reacţionează cu radicalul R formînd compusul arătat. Poziţia în care se leagă R este cea arătată şi nu a doua poziţie existentă în α grupării cetonă deoarece aceasta este în acelaşi timp în α faţă de aldehidă şi în α faţă de cetonă, deci oarecum o activare dublă.

25.



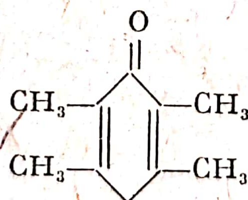
Reacţia decurge printr-un intermediar organic zinchian (Reformaski) care se adiţionează la grupare carbonil întocmai ca organo-magnezienii, iar prin hidroliză rezultă un alcool:





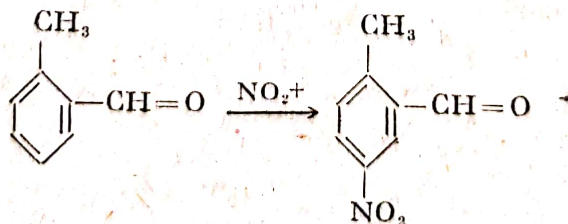
Reacţia este o condensare aldolică normală însă nu se obţin doi compuşi izomeri deoarece, deşi reacţia nu are loc între compuşi identici, aldehida ester nu are hidrogen „activ" în poziţia α a carbonilului, neputînd juca astfel rolul componentei metilenice.

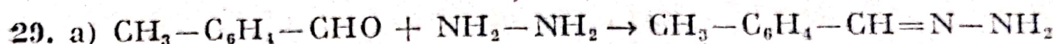
27. Compusul de mai jos:

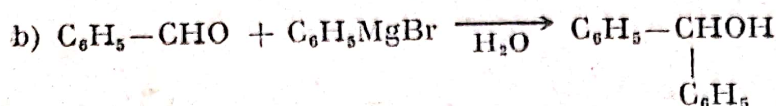


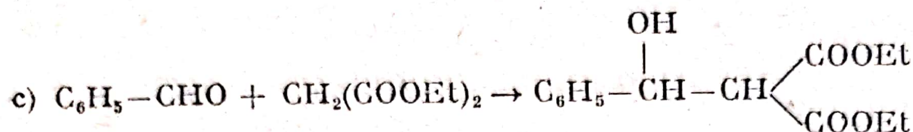
nu poate intra într-o condensare aldolică deoarece nu are hidrogen activ în poziţia α a carbonilului iar în ceea ce priveşte reacţia Canizzaro compusul nu se poate disproporţiona în alcool şi acid, deoarece nu este aldehidă, ci... cetonă.

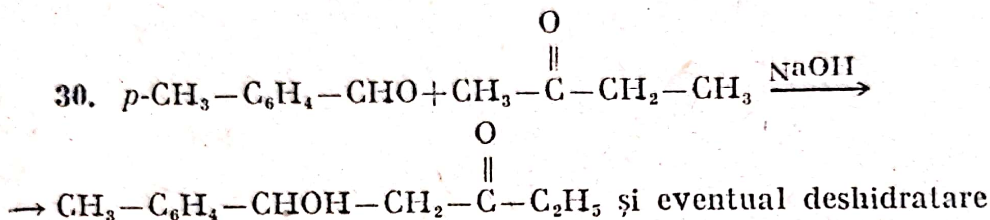
28. Se va nitra compusul în poziţia *para* faţă de metil şi *meta* faţă de carbonil:



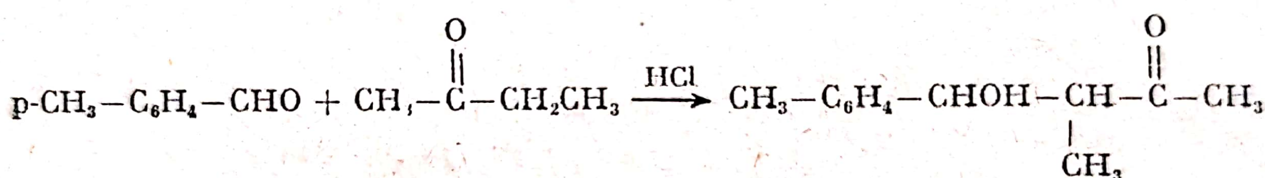
29. a) 

b) 

c) 

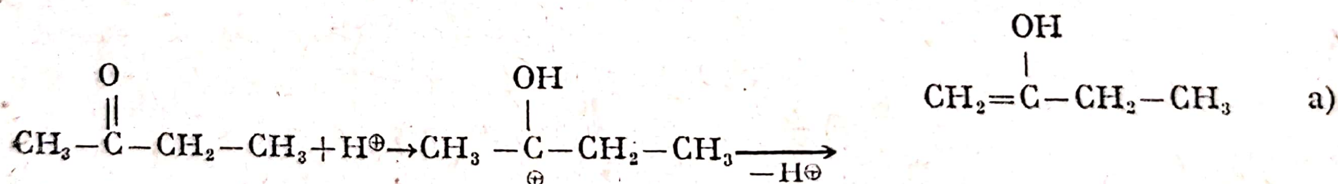
30. 

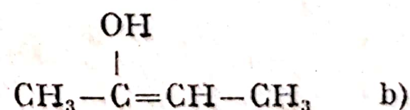
și eventual deshidratare



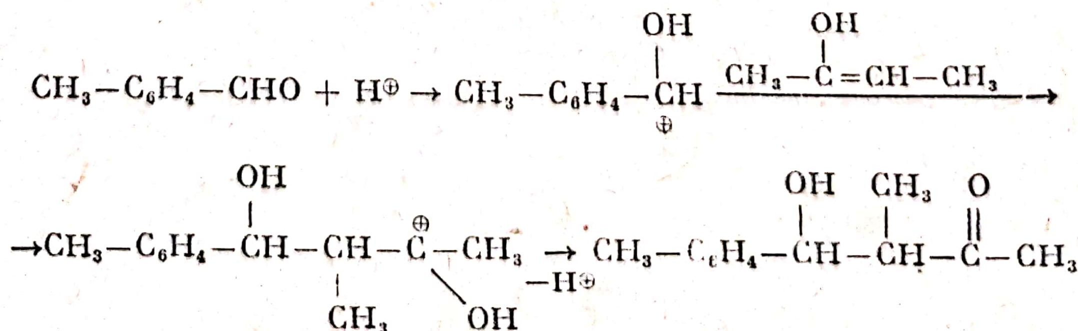
În mediu bazic este mai stabil anionul $\overset{\ominus}{C}H_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-CH_3$ decît anionul $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{\ominus}{C}H-CH_3$ datorită efectului inductiv al grupei metil, astfel că reacția decurge prin primul intermediar.

În mediu acid au loc reacțiile:

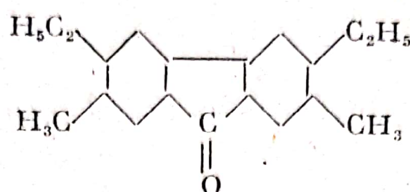




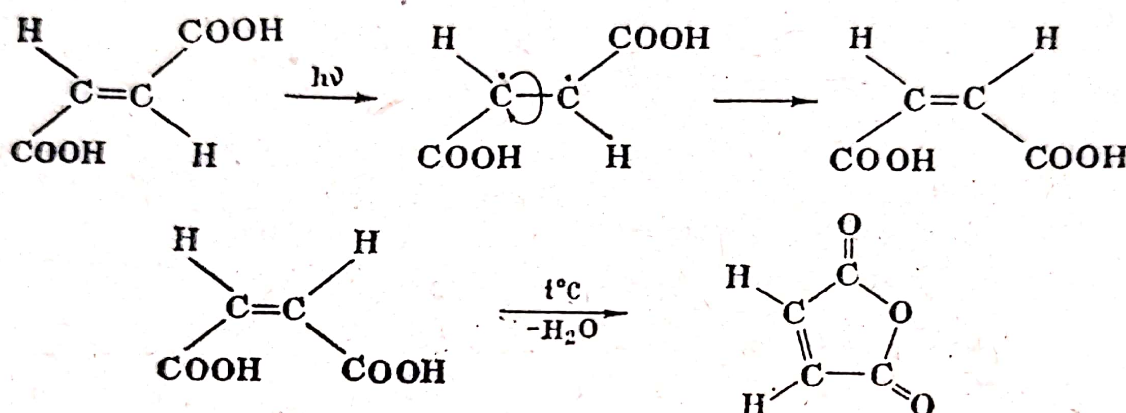
intermediarul b) este stabilizat de către efectul inductiv al grupei CH_3 în raport cu intermediarul a) deci reacția va decurge prin intermediarul b):



31. a) Se deshidratează și decarboxilează ; b) nu se întîmplă nimic, deoarece carbonilii sînt prea depărtați spațial unul de celălalt :



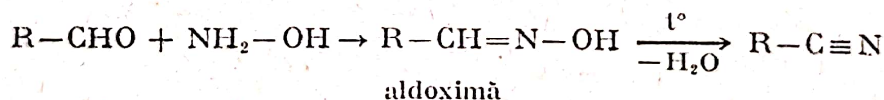
32. La încălzirea acidului fumaric în prezența luminii se formează anhidrida maleică :



33. $CH_3—CHCl—COOAg + Br_2 \rightarrow CH_3—CHClBr + CO_2 + AgBr$

34. O reacție de acest gen trebuie totuși să nu fie o reacție de oxido-reducere deoarece nu se poate trece prin reducere de la nici un derivat al aldehidelor la vreun derivat de acid carboxilic.

Reacția cerută poate fi de exemplu o reacție de deshidratare a oximelor :

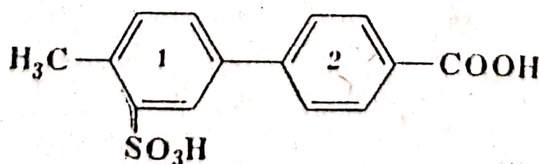


$$R-CHO + NH_2-OH \rightarrow \underset{\text{aldoximă}}{R-CH=N-OH} \xrightarrow[-H_2O]{t°} R-C\equiv N$$

Oximele sînt derivați ai aldehidelor iar nitrilii derivați ai acizilor.

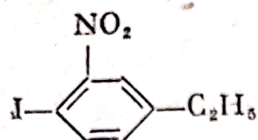
35. Nucleul substituit cu metil are un singur substituent de gradul II în timp ce al doilea nucleu este disubstituit cu substituenți de gr. II, deci mai dezactivat în comparație cu primul.

Primul nucleu se va substitui majoritar, în poziția meta față de radicalul aril și orto față de metil :

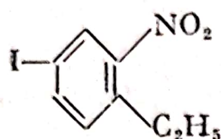


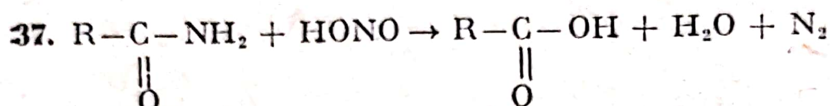
36. Iodul deși substituent de ordin I dezactivează nucleul benzenic (se nitrează mai încet decît benzenul) astfel că rolul principal îl va deține radicalul alchil.

Produsul majoritar va fi:



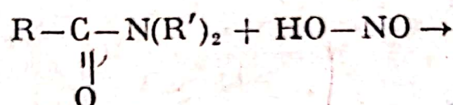
dar se va forma și puțin compus izomer:





37. $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2 + HONO \rightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH + H_2O + N_2$

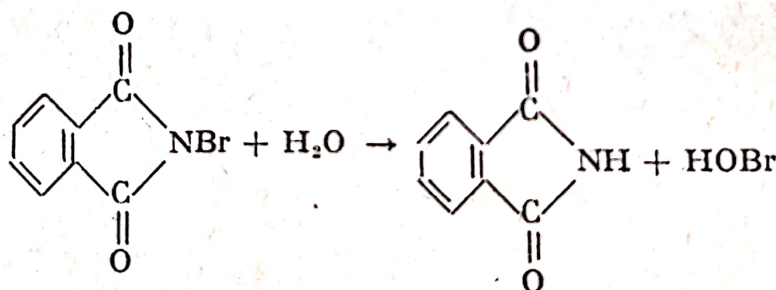
Se obțin acizii carboxilici corespunzători:

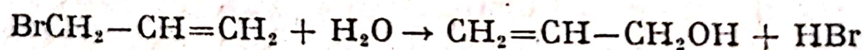


$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-N(R')_2 + HO-NO \rightarrow$$

nu reacționează deoarece radicalul R′ nu poate fi rupt de azot cu aceeași ușurință cu care se rupe hidrogenul.

38.



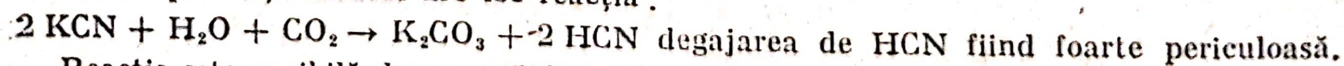


$$BrCH_2-CH=CH_2 + H_2O \rightarrow CH_2=CH-CH_2OH + HBr$$

Bromul apare în stări de oxidare diferite deoarece în N-bromftalmidă este legat de azot, element mai electronegativ decît el, deci este firesc ca bromul să aibă stare de oxidare pozitivă. În cazul bromurii de alil carbonul, de care este legat atomul de brom, este mai puțin electronegativ deci acesta din urmă va fi polarizat negativ.

39. Nu, nu se poate obține imina din nitril prin simplă hidrogenare. Explicația faptului rezidă în aceea că pentru hidrogenarea nitrilului sînt necesare condiții foarte energice, care prin acțiune prelungită reduc imina la amină.

40. În prezența aerului are loc reacția:

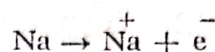


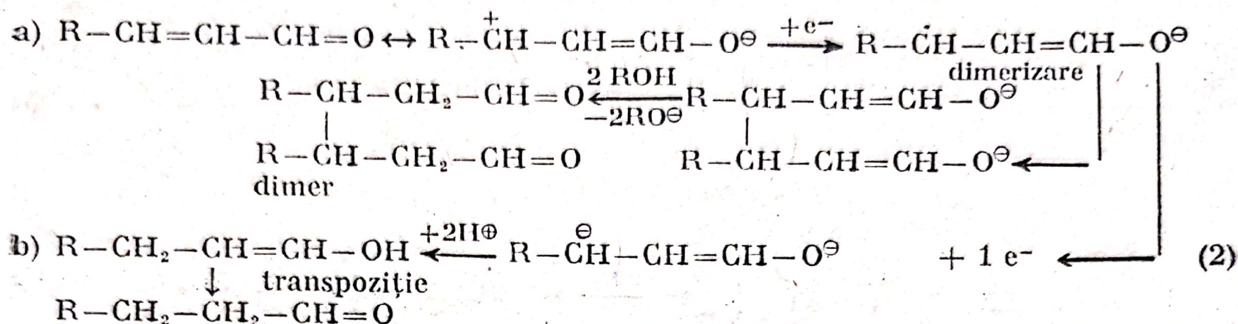
$2\,KCN + H_2O + CO_2 \rightarrow K_2CO_3 + 2\,HCN$ degajarea de HCN fiind foarte periculoasă.

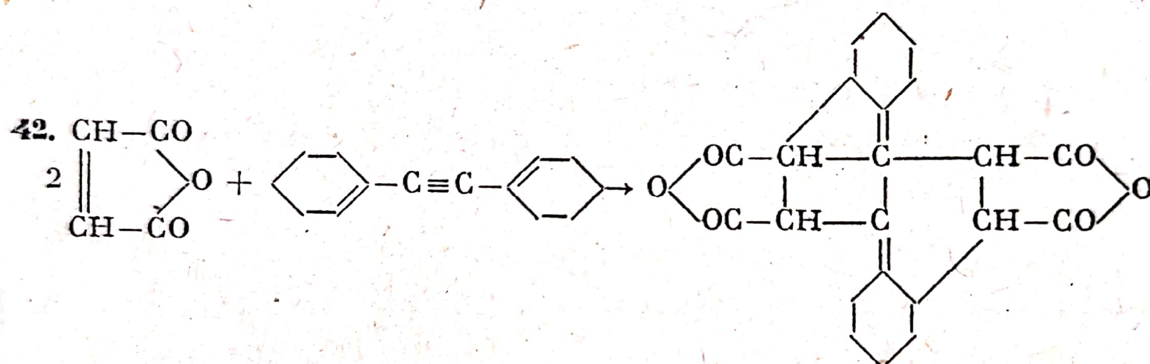
Reacția este posibilă deoarece HCN este un acid mult mai slab decît H_2CO_3.

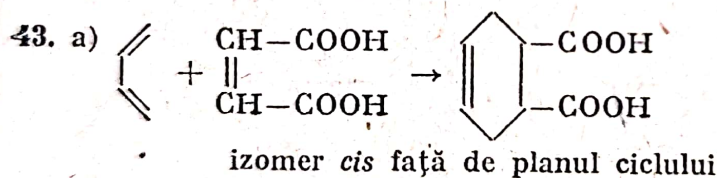
41. Mecanismul propus pentru hidrogenarea cu Na și alcool (adică $2e^-$ și H^+) are într-o fază a sa două posibilități; dimerizarea și hidrogenarea sau numai hidrogenarea.

De exemplu:

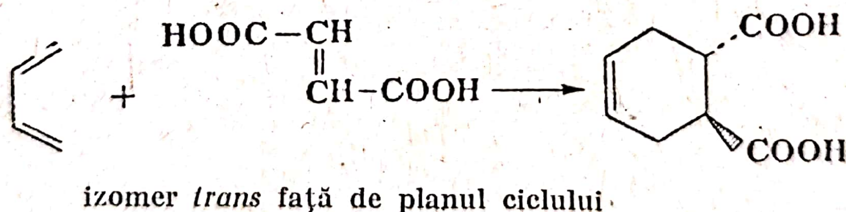








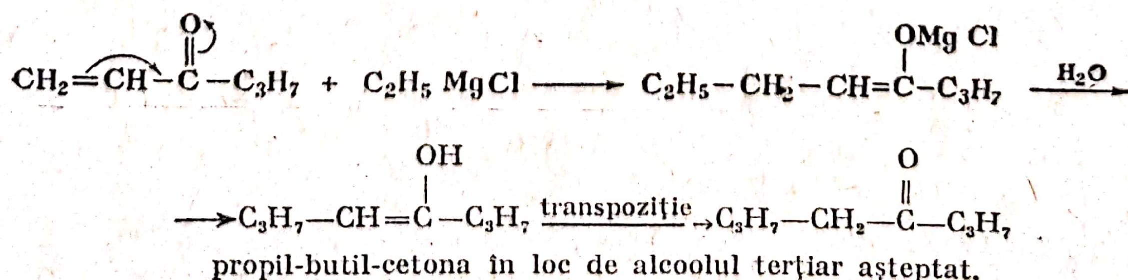
izomer *cis* față de planul ciclului



izomer *trans* față de planul ciclului

44. Datorită acestui fapt o astfel de reacție Diels-Alder reversibilă se folosește pentru a proteja o dublă legătură într-un lanț de reacție care ar afecta pe lîngă ceea ce trebuie și dubla legătură în cauză.

45. Vinil-propil-cetona fiind un sistem butadienic va avea loc o adiție în 1,4



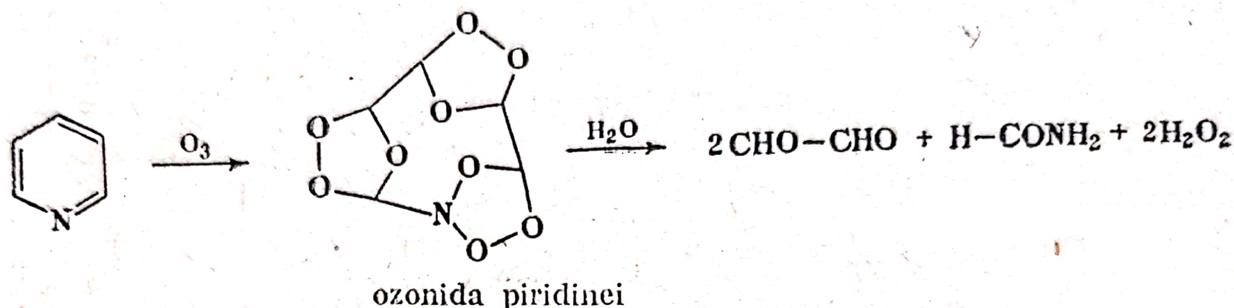
propil-butil-cetona în loc de alcoolul terțiar așteptat.

46. Titrarea nu reușește prin metode normale deoarece indicatorul va fi influențat și de grupa NH_2 înainte ca toate grupările carboxil să fie neutralizate. De aceea se poate întîi condensa gruparea amino cu o aldehidă și apoi se va efectua titrarea în mod uzual.

47. Nu se va întîmpla nimic deoarece furanul nu are hidrogen acid care să poată fi înlocuit de sodiul metalic.

48. Prin ședere la aer pirolul se polimerizează datorită caracterului său nesaturat căpătînd astfel o colorație roșie brună datorită dublelor legături conjugate.

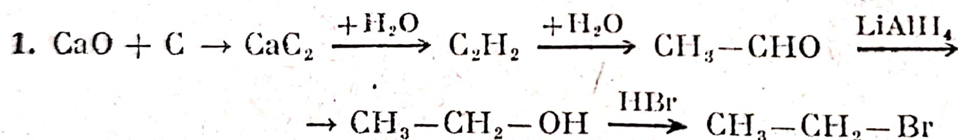
49. Reacția decurge astfel:

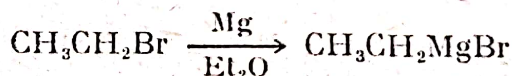


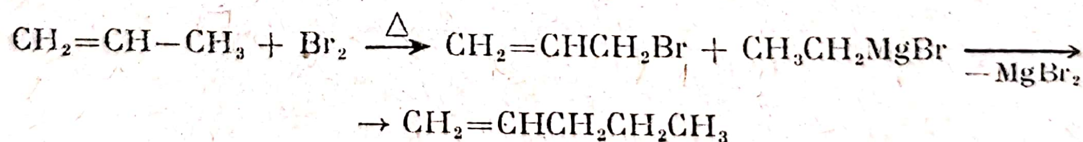
ozonida piridinei

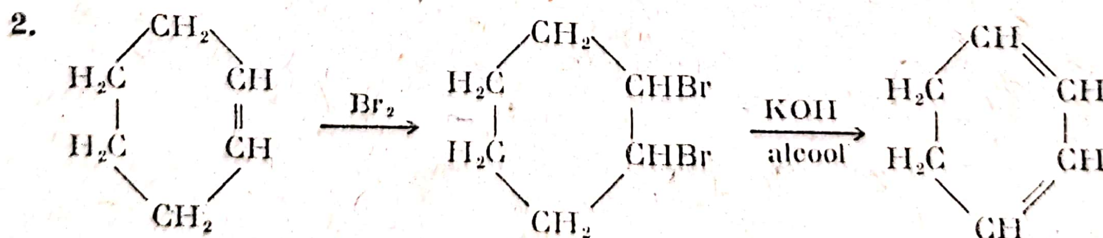
50. Produsul de solubilitate a $Cu(OH)_2$ nu este suficient de mic pentru a distruge complexul, în timp ce acela al CuS este suficient de mic, iar cuprul precipită.

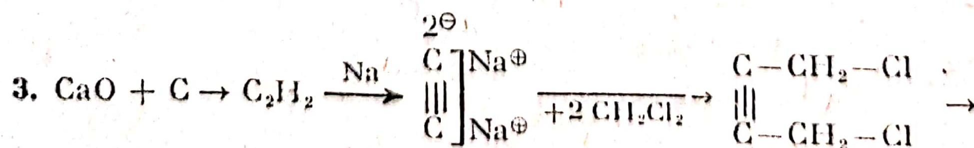
7.5. SINTEZE

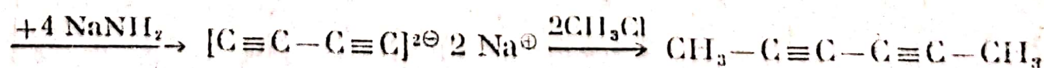


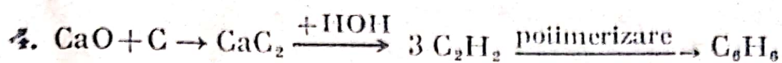


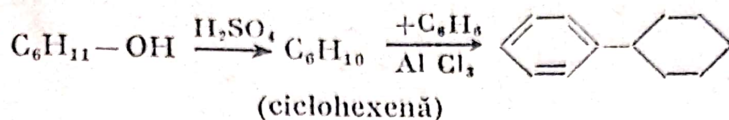


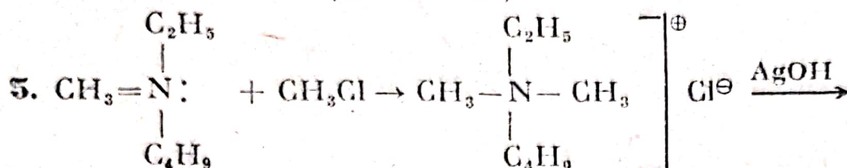


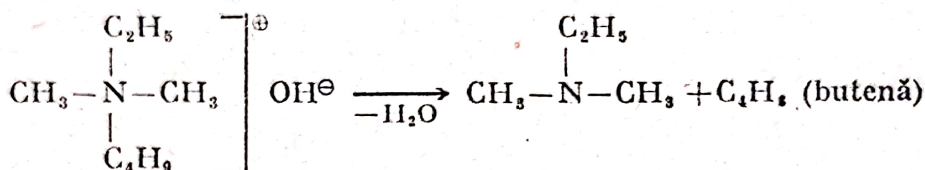


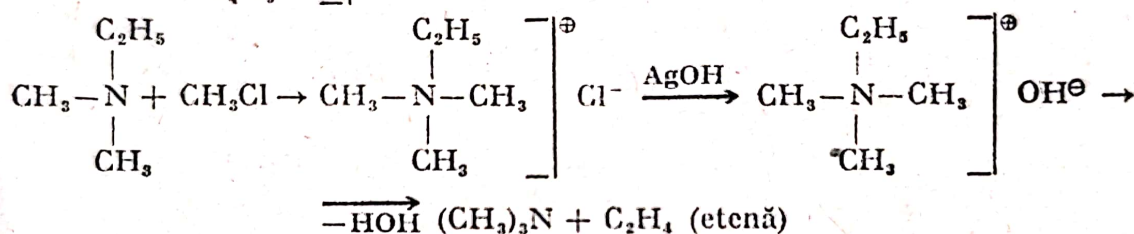




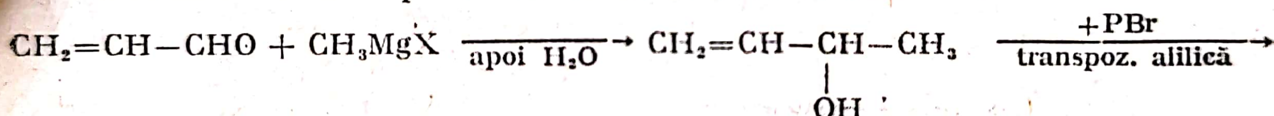


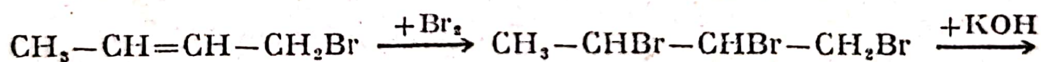


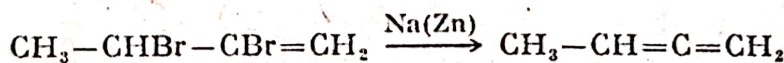


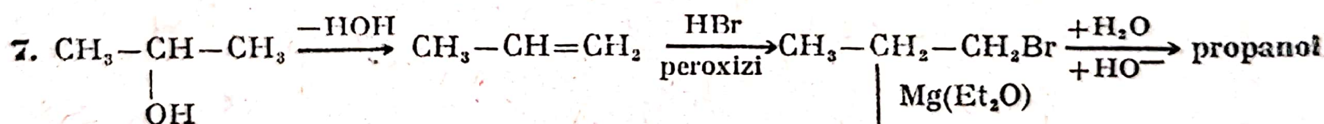


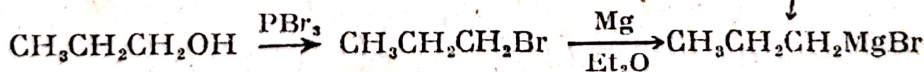
6. Metoda cea mai simplă este sinteza Bouis a alenelor :

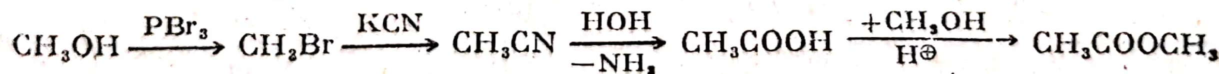




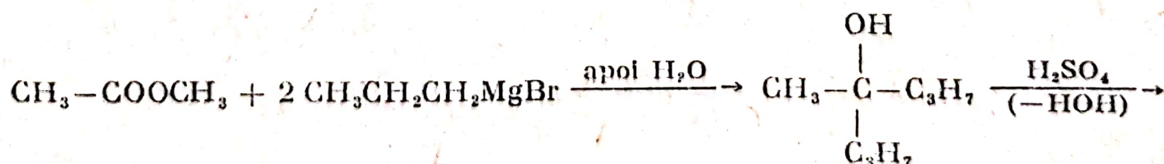


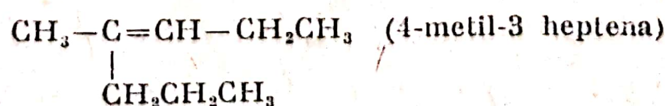




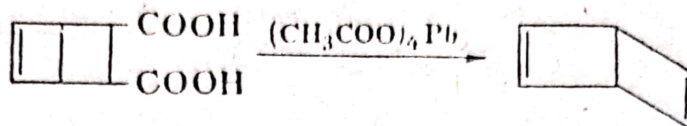


alcool metilic

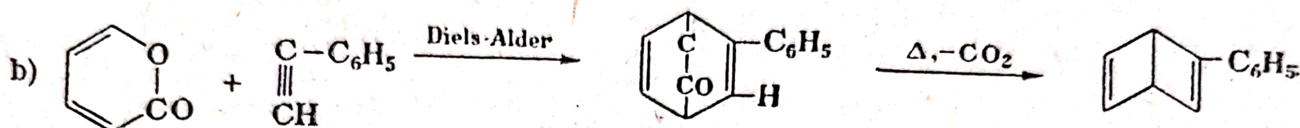


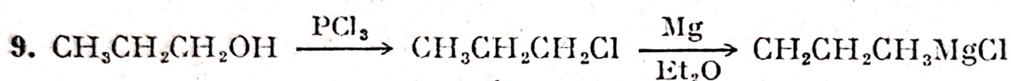


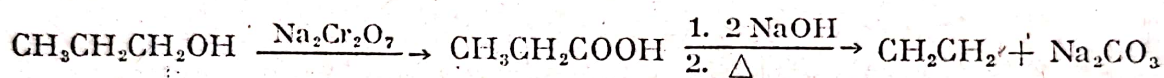
8. Pot exista mai multe posibilități ; iată două dintre ele : Degradarea Grob a acizilor derivați de la acidul succinic.

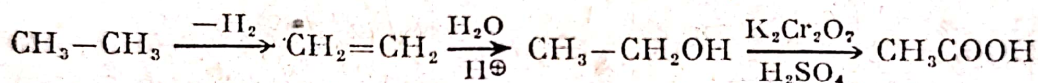


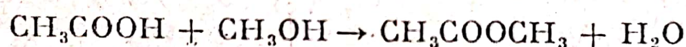
Sinteză realizată de Van Talmen și Pappas

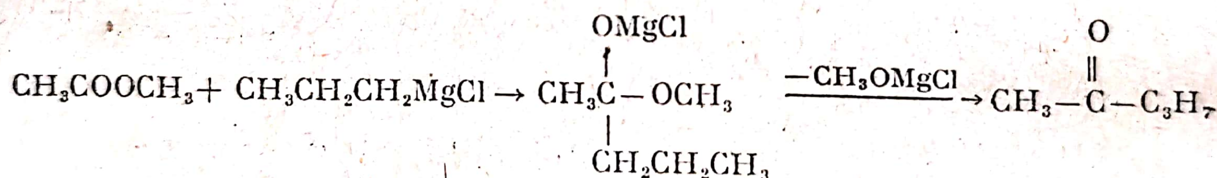


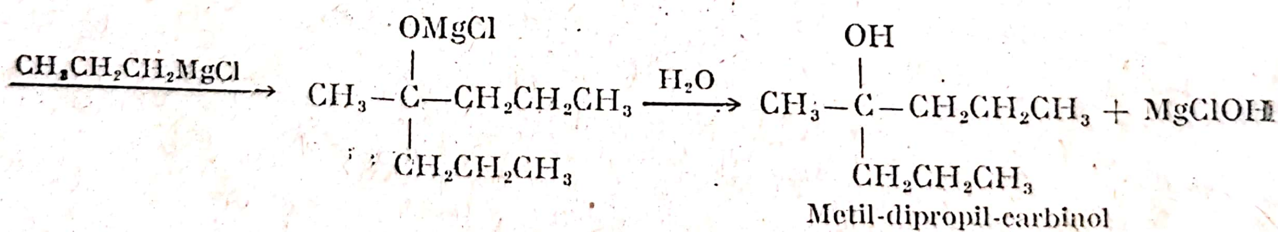


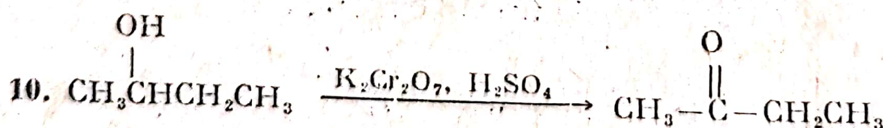


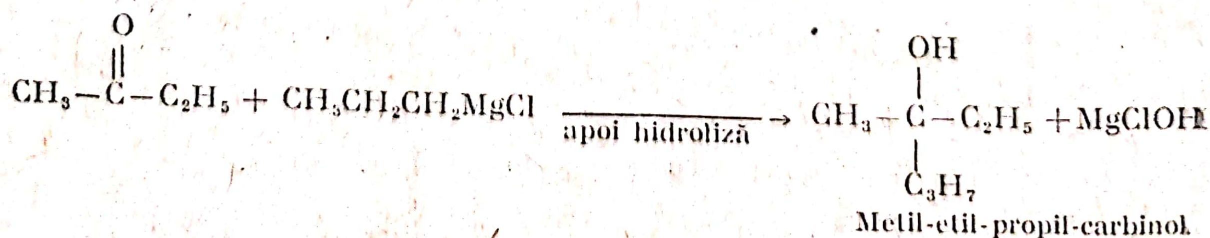


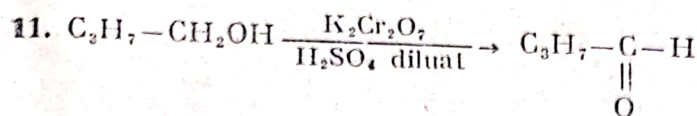


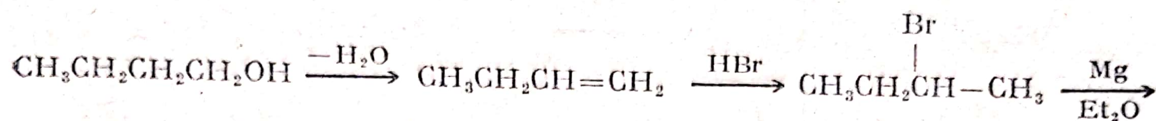


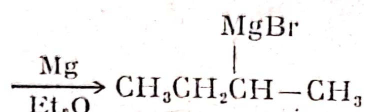


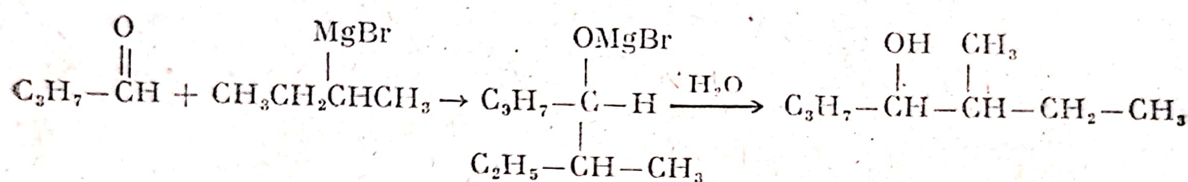






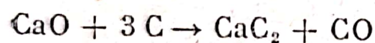


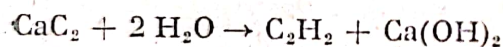


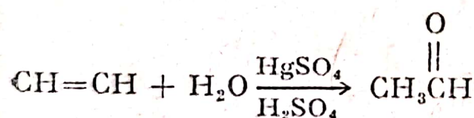


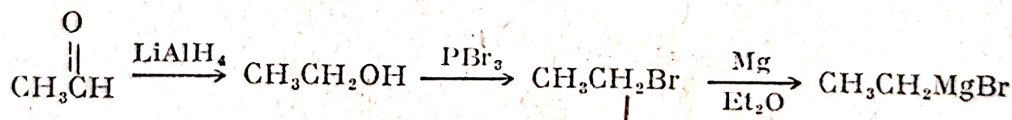
Propil-izobutil-carbinol

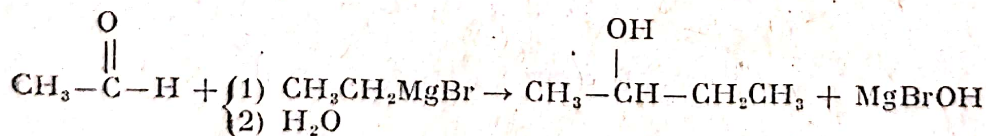
12. Da, se obține întîi acetilena, după care se sintetizează compusul cerut:



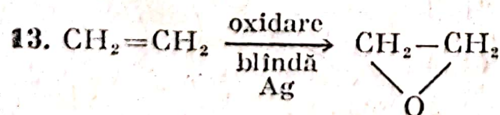


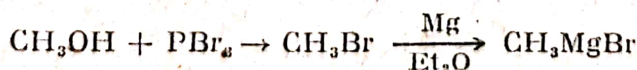


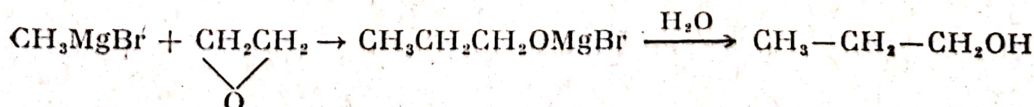


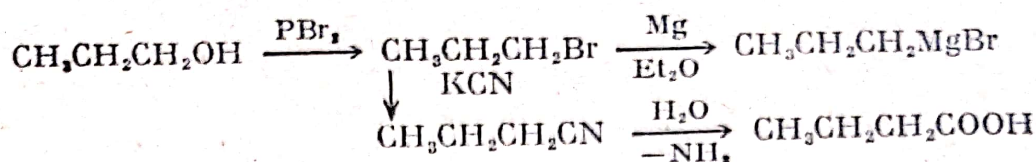


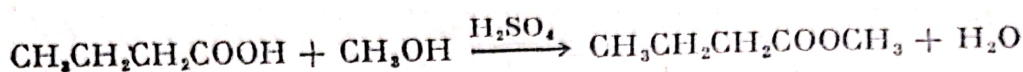
Metil-etil-carbinol

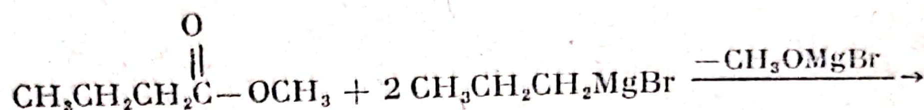


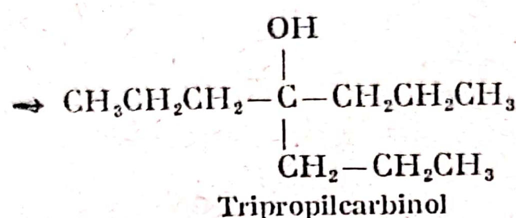




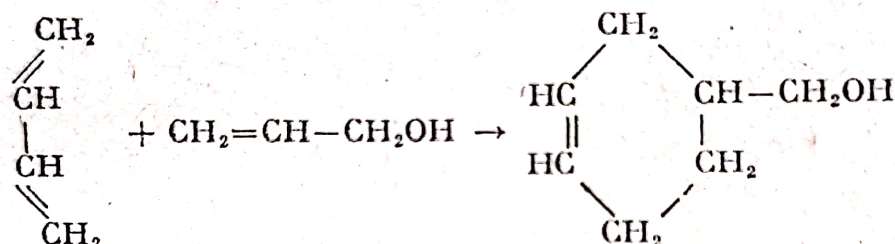




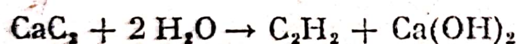


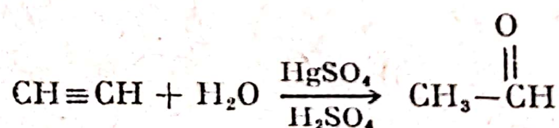


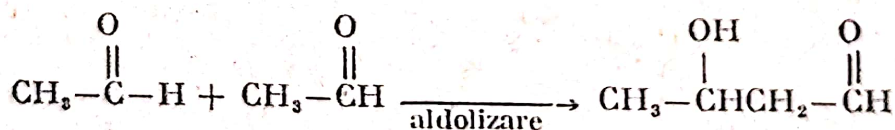
14. Se folosește o reacție de tip Diels-Alder:

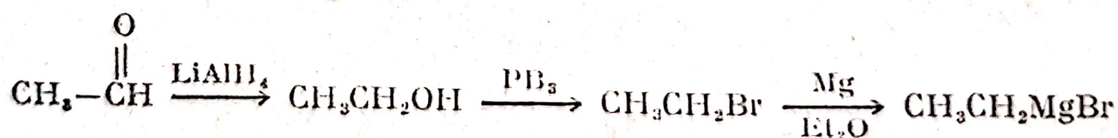


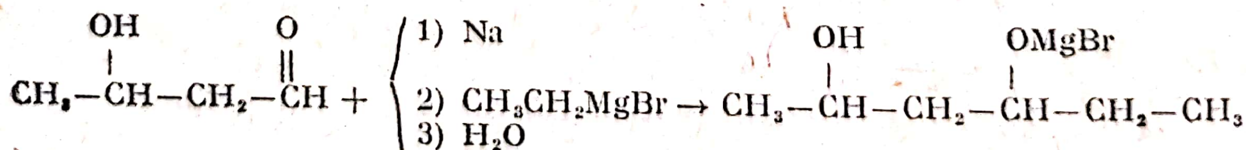
15. Vom porni tot de la acetilenă:

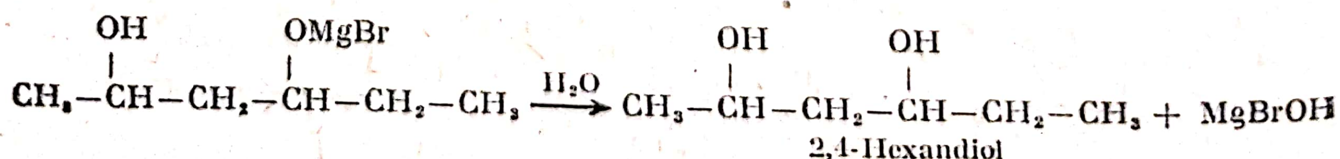


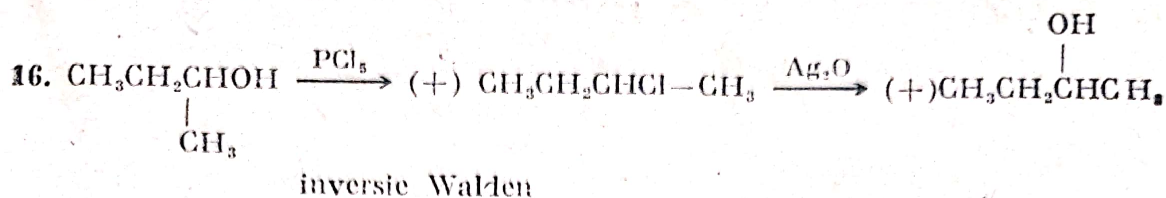






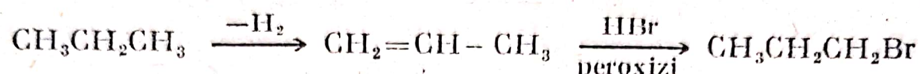


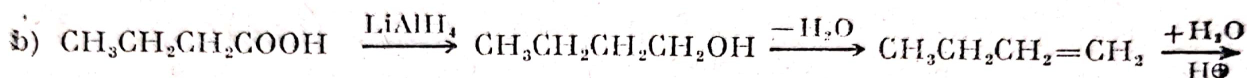


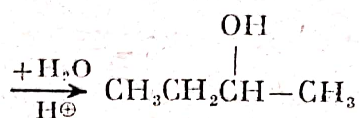


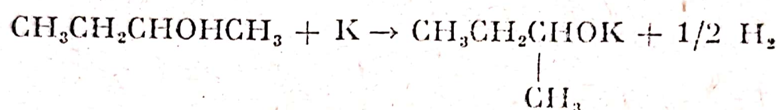
inversie Walden

17.

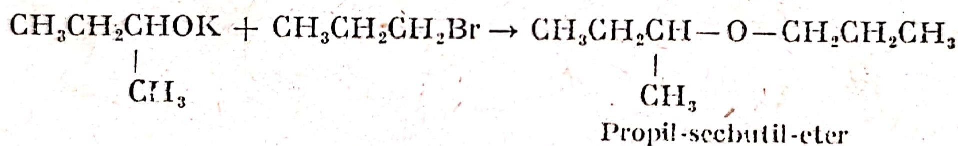






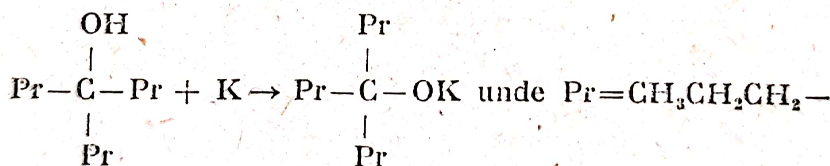


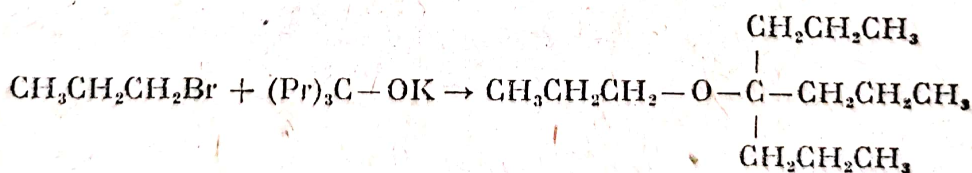
Conform sintezei Williamson a eterilor se poate sintetiza cu randamente bune:

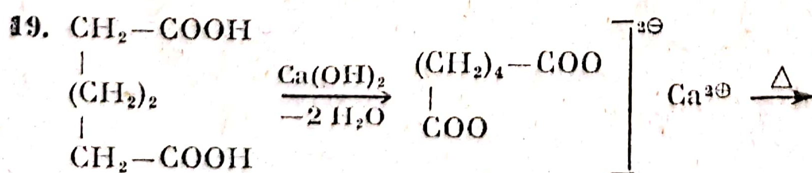


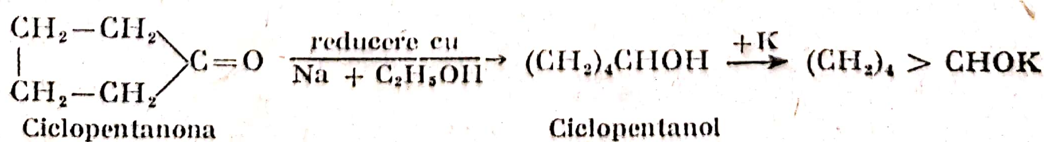
Propil-secbutil-eter

18. După sinteza de mai sus se procedează la sinteza Williamson a eterilor (vezi nr. 13).

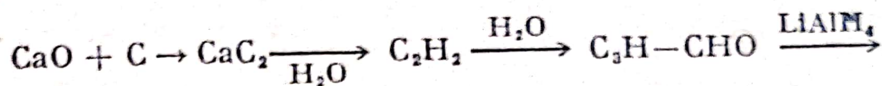


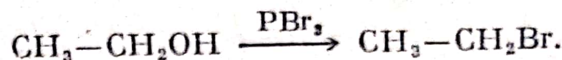


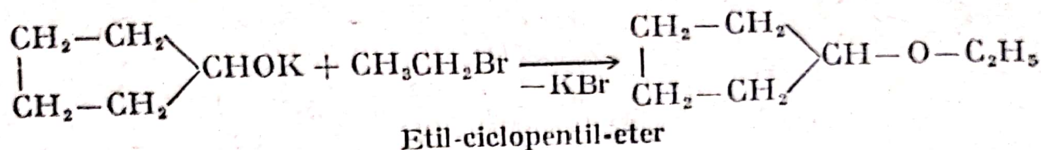




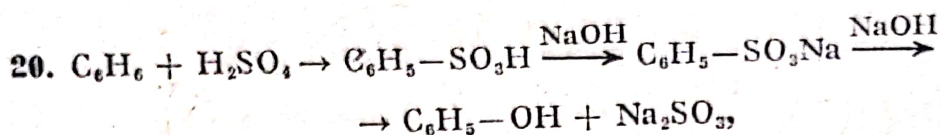
Ciclopentanona Ciclopentanol

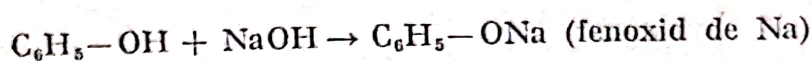


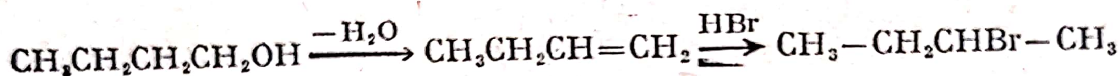


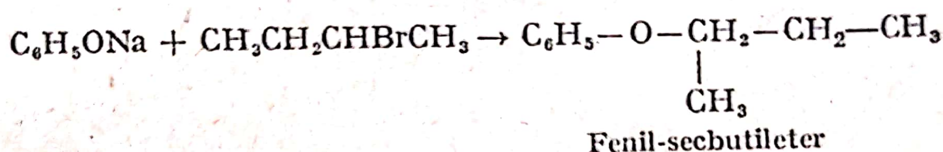


Etil-ciclopentil-eter

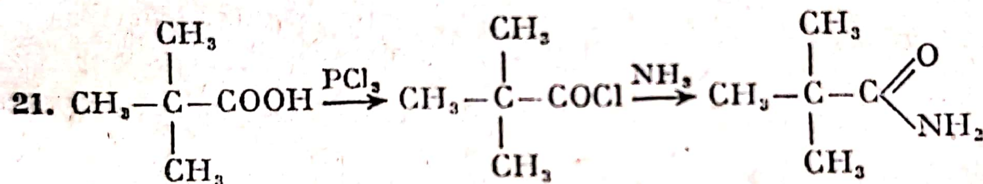


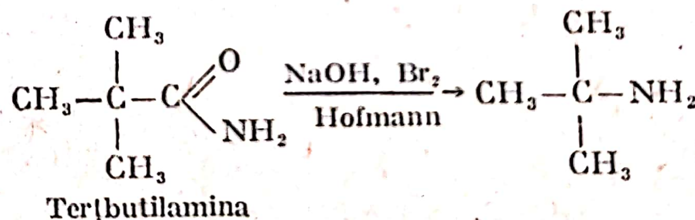






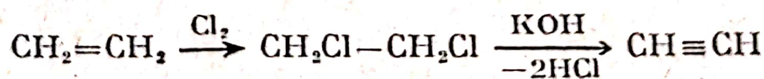
Fenil-secbutileter

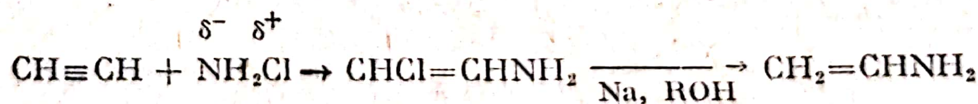


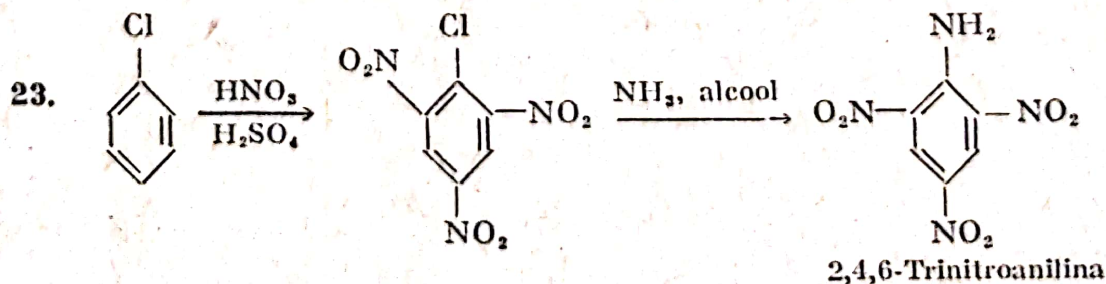


Terțbutilamina

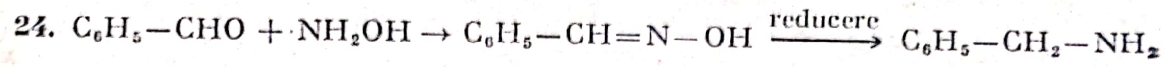
22. Pentru a obține vinilamina putem efectua o reacție de adiție la acetilenă:



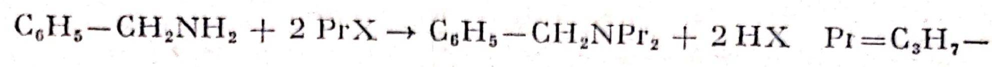




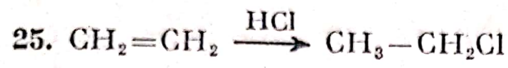
2,4,6-Trinitroanilina

24. 

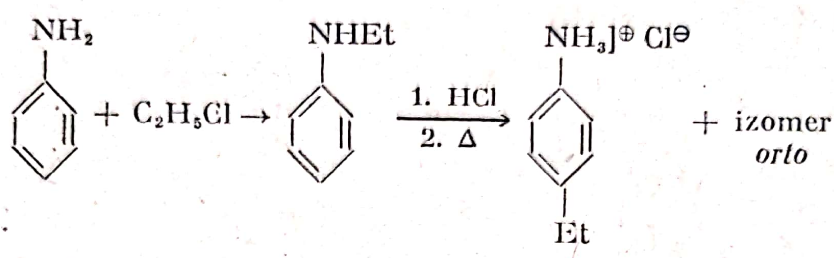
$$C_6H_5-CHO + NH_2OH \rightarrow C_6H_5-CH{=}N-OH \xrightarrow{\text{reducere}} C_6H_5-CH_2-NH_2$$

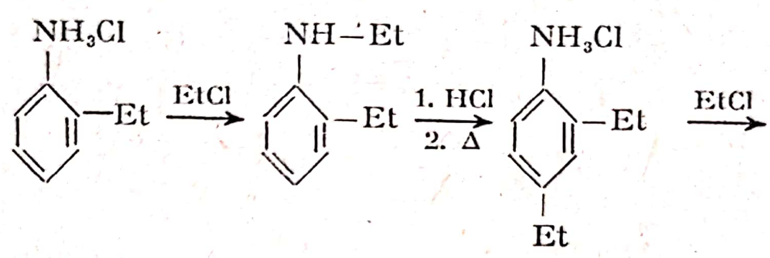


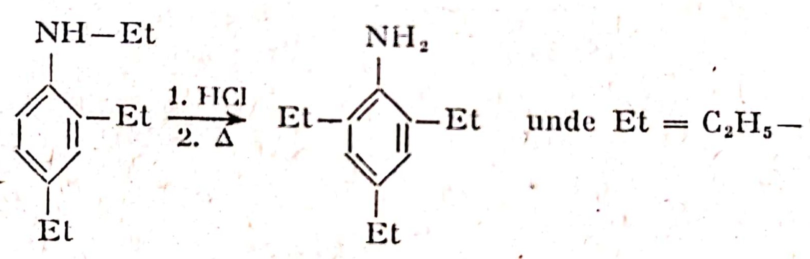
$$C_6H_5-CH_2NH_2 + 2\,PrX \rightarrow C_6H_5-CH_2NPr_2 + 2\,HX \quad Pr = C_3H_7-$$

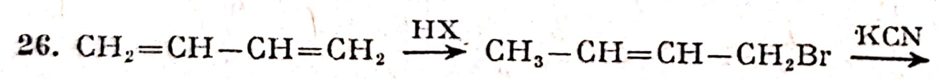
25. 

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{HCl} CH_3-CH_2Cl$$

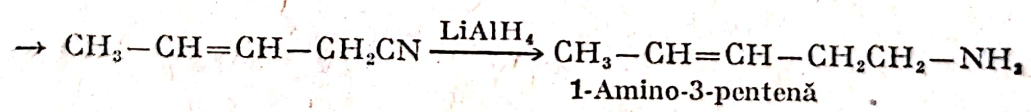






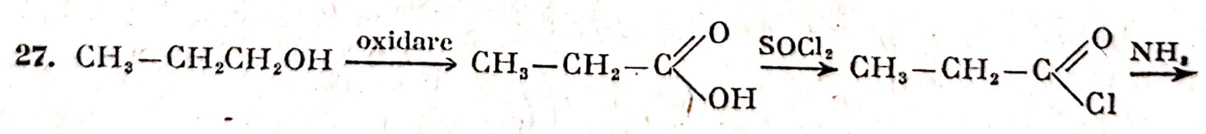
26. 

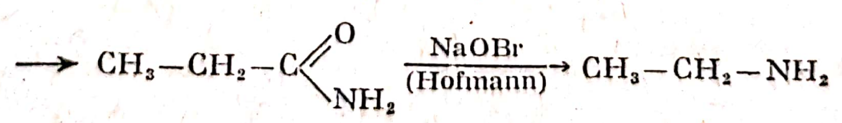
$$CH_2{=}CH-CH{=}CH_2 \xrightarrow{HX} CH_3-CH{=}CH-CH_2Br \xrightarrow{KCN}$$

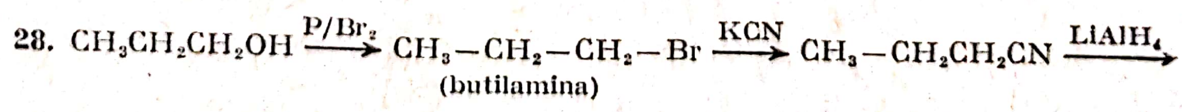


$$\rightarrow CH_3-CH{=}CH-CH_2CN \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3-CH{=}CH-CH_2CH_2-NH_2$$

1-Amino-3-pentenă

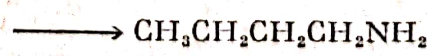
27. 



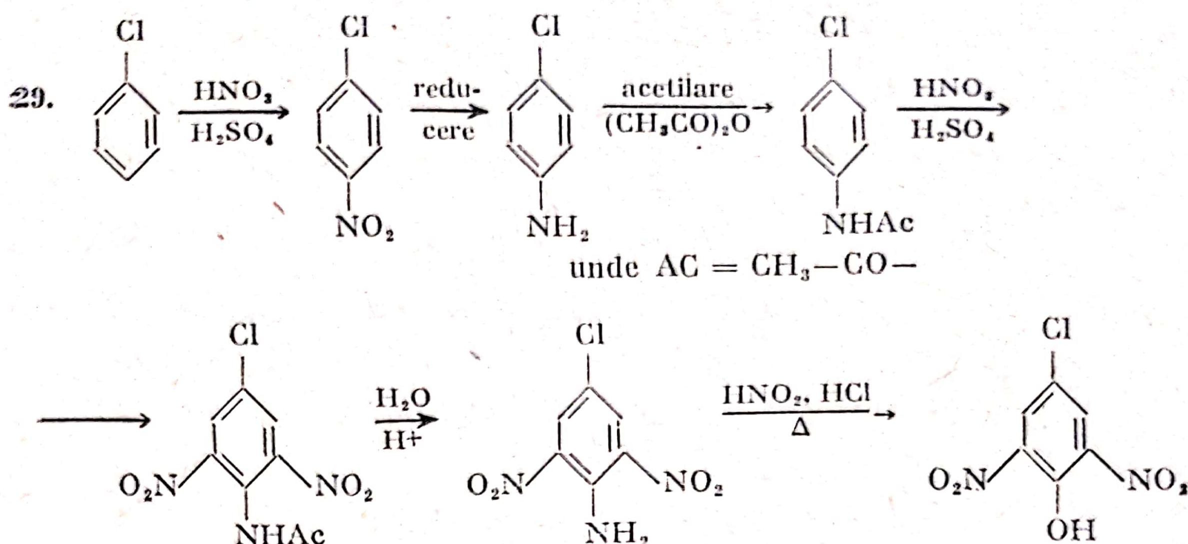
28. 

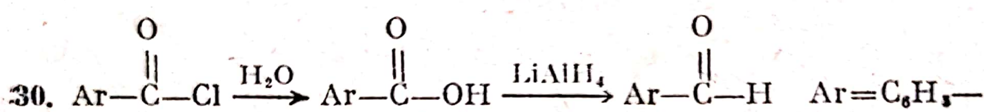
$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{P/Br_2} CH_3-CH_2-CH_2-Br \xrightarrow{KCN} CH_3-CH_2CH_2CN \xrightarrow{LiAlH_4}$$

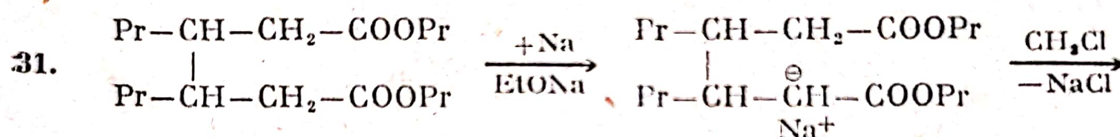
(butilamina)

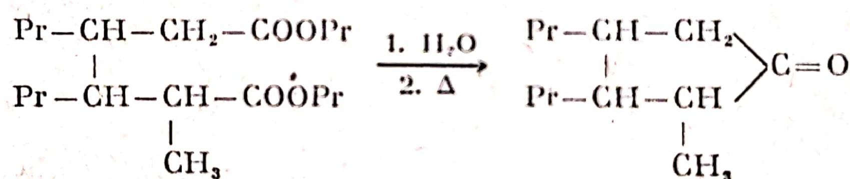


$$\longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$$

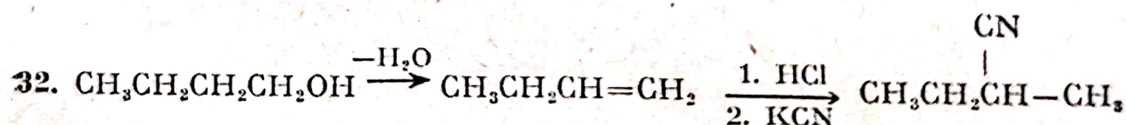


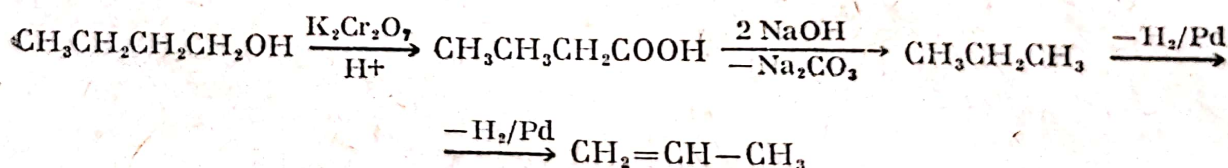


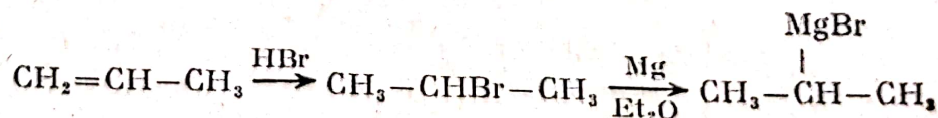


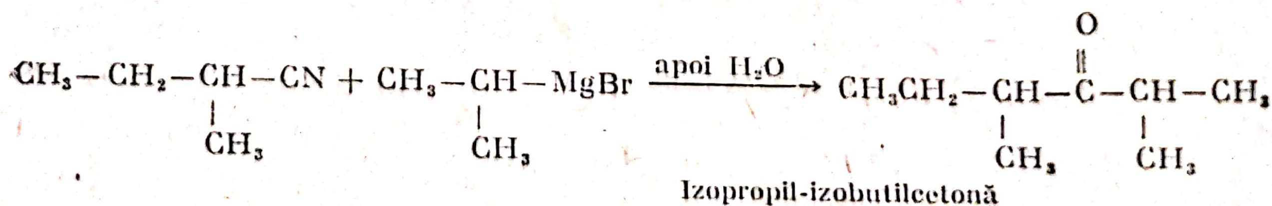


2-Metil-3,4-dipropilpentanona



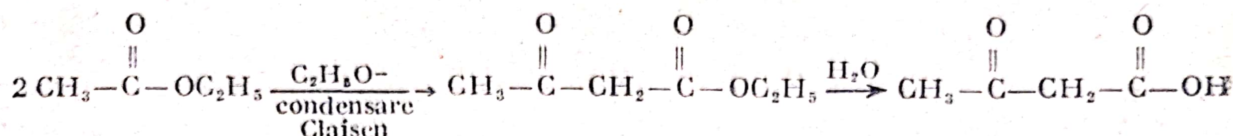




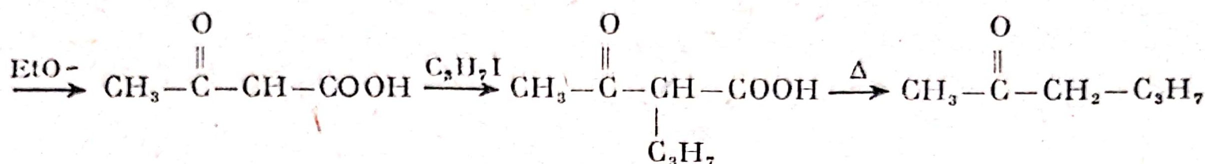


Izopropil-izobutilcetonă

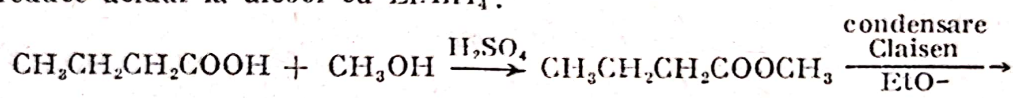
33. Să pornim de la acetatul de etil:

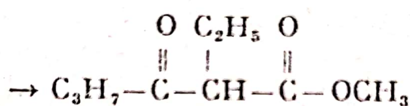


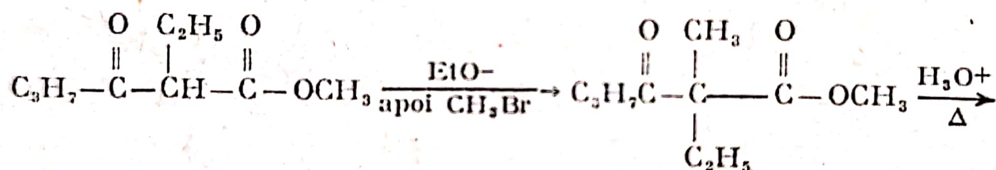
Acetil acetatul de etil

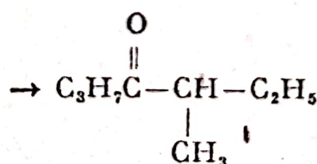


34. $CH_3OH \xrightarrow{PBr3} CH_3Br- \xrightarrow{KCN} CH_3CN \xrightarrow[+H_2O]{-NH_3} CH_3COOH$. Se reia ciclul după ce se reduce acidul la alcool cu $LiAlH_4$:

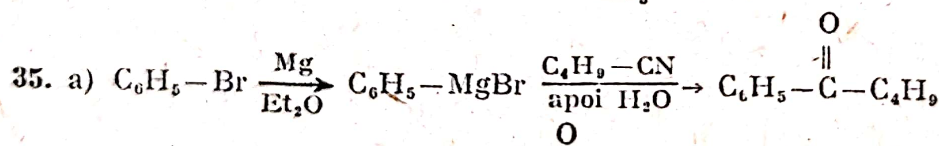




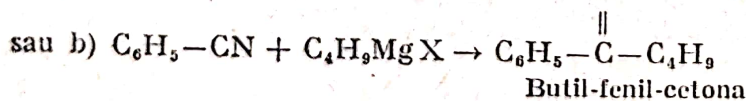




35. a)

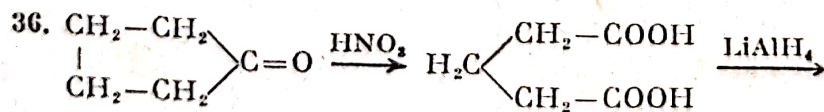


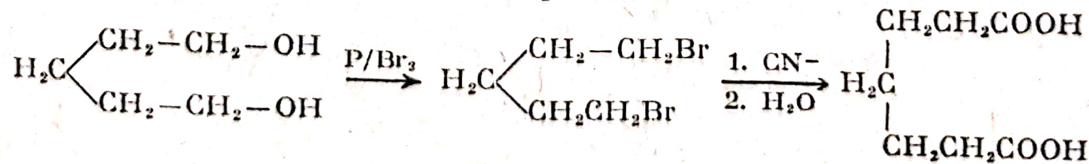
sau b)

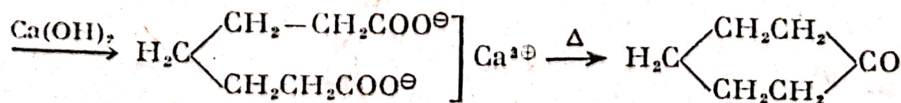


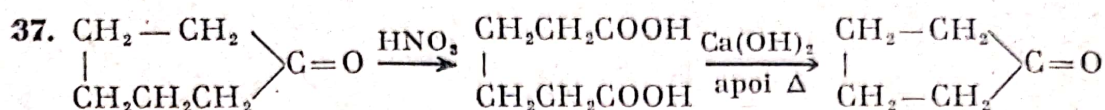
Butil-fenil-cetona

36.

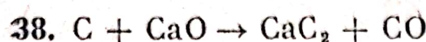




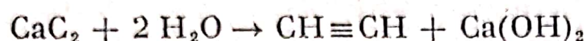


37. 

$$\underset{CH_2CH_2CH_2}{\overset{CH_2-CH_2}{|}}\!>\!C{=}O \xrightarrow{HNO_3} \underset{CH_2CH_2COOH}{\overset{CH_2CH_2COOH}{|}} \xrightarrow[\text{apoi } \Delta]{Ca(OH)_2} \underset{CH_2-CH_2}{\overset{CH_2-CH_2}{|}}\!>\!C{=}O$$

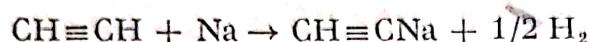
38. 

$$C + CaO \rightarrow CaC_2 + CO$$

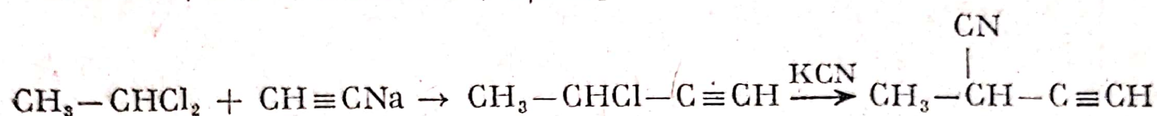


$$CaC_2 + 2\,H_2O \rightarrow CH{\equiv}CH + Ca(OH)_2$$

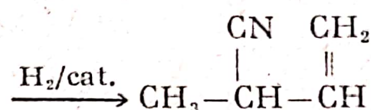
$$CH{\equiv}CH + 2\,HCl \rightarrow CH_3-CHCl_2$$



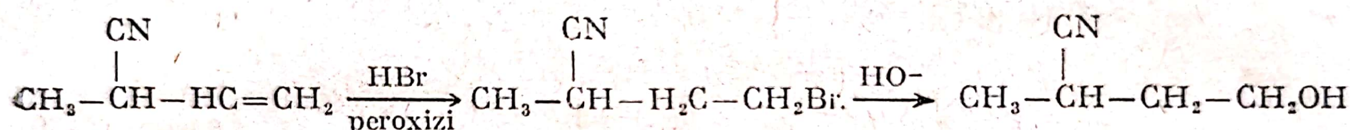
$$CH{\equiv}CH + Na \rightarrow CH{\equiv}CNa + 1/2\,H_2$$



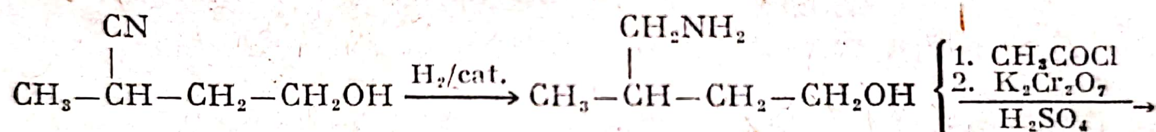
$$CH_3-CHCl_2 + CH{\equiv}CNa \rightarrow CH_3-CHCl-C{\equiv}CH \xrightarrow{KCN} CH_3-\overset{CN}{\overset{|}{C}H}-C{\equiv}CH$$



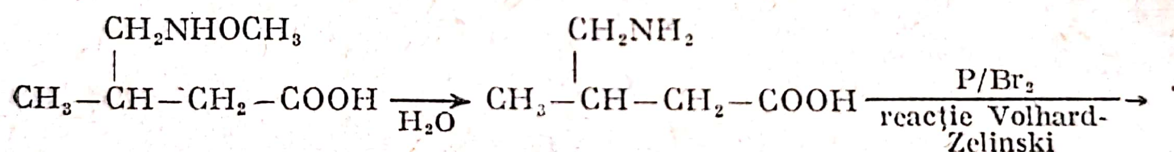
$$\xrightarrow{H_2/cat.} CH_3-\overset{CN}{\overset{|}{C}H}-\overset{CH_2}{\overset{\|}{C}H}$$



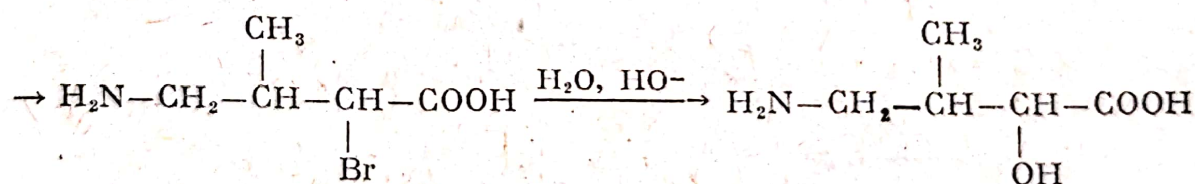
$$CH_3-\overset{CN}{\overset{|}{C}H}-HC{=}CH_2 \xrightarrow[\text{peroxizi}]{HBr} CH_3-\overset{CN}{\overset{|}{C}H}-H_2C-CH_2Br \xrightarrow{HO^-} CH_3-\overset{CN}{\overset{|}{C}H}-CH_2-CH_2OH$$



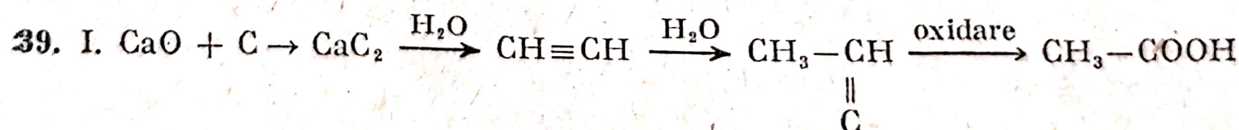
$$CH_3-\overset{CN}{\overset{|}{C}H}-CH_2-CH_2OH \xrightarrow{H_2/cat.} CH_3-\overset{CH_2NH_2}{\overset{|}{C}H}-CH_2-CH_2OH \xrightarrow[H_2SO_4]{\text{1. } CH_3COCl;\ \text{2. } K_2Cr_2O_7}$$



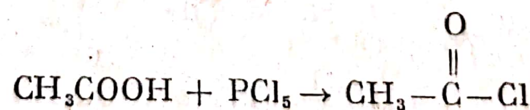
$$CH_3-\overset{CH_2NHOCH_3}{\overset{|}{C}H}-CH_2-COOH \xrightarrow[H_2O]{} CH_3-\overset{CH_2NH_2}{\overset{|}{C}H}-CH_2-COOH \xrightarrow[\text{reacţie Volhard-Zelinski}]{P/Br_2}$$



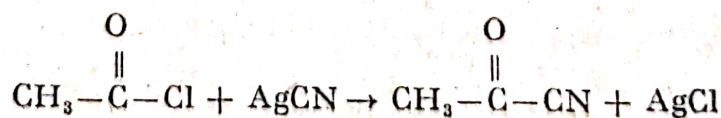
$$\rightarrow H_2N-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}-\underset{Br}{\underset{|}{C}H}-COOH \xrightarrow{H_2O,\ HO^-} H_2N-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}-\underset{OH}{\underset{|}{C}H}-COOH$$

39. I. 

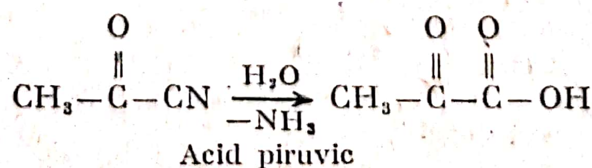
$$CaO + C \rightarrow CaC_2 \xrightarrow{H_2O} CH{\equiv}CH \xrightarrow{H_2O} CH_3-\underset{C}{\underset{\|}{C}H} \xrightarrow{\text{oxidare}} CH_3-COOH$$



$$CH_3COOH + PCl_5 \rightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl$$

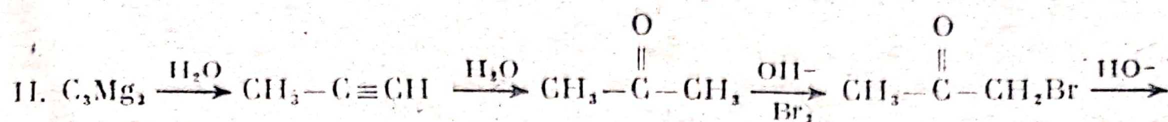


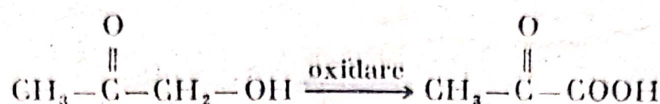
$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + AgCN \rightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CN + AgCl$$

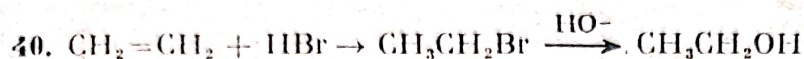


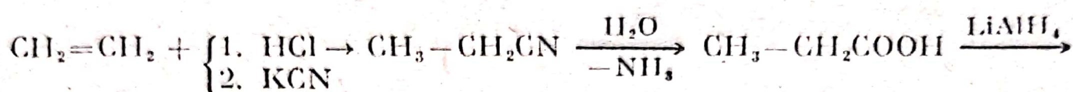
$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CN \xrightarrow[-NH_3]{H_2O} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

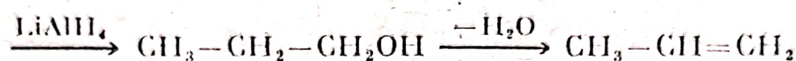
Acid piruvic

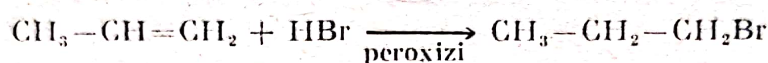


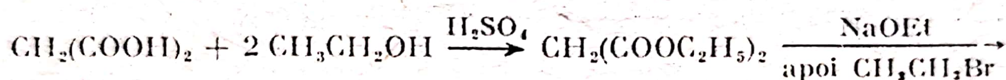


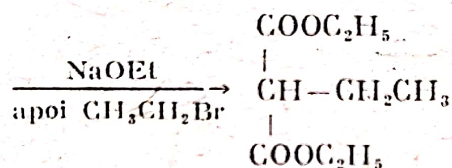
40. 

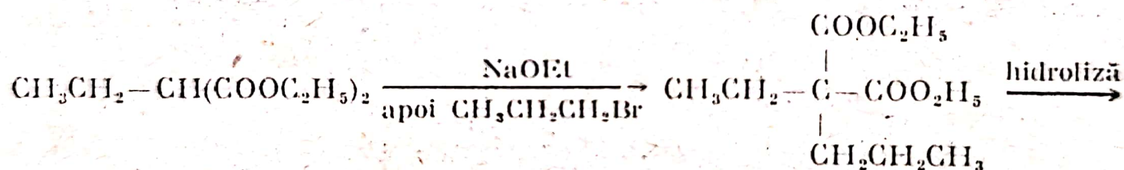


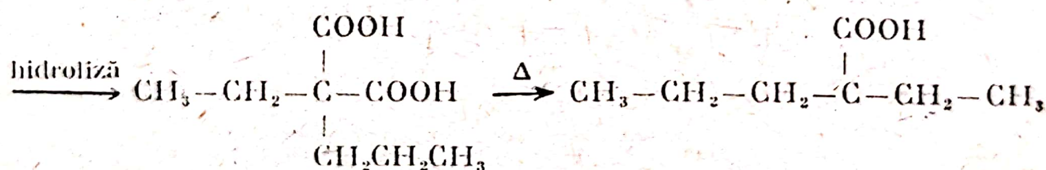




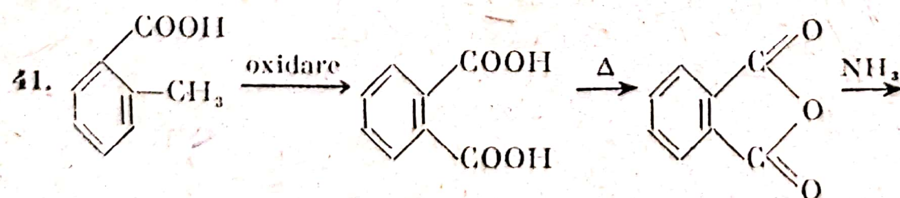


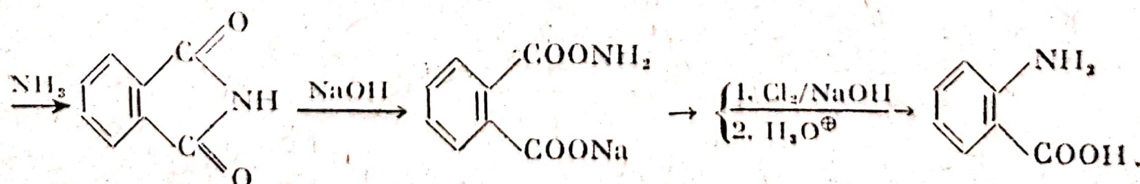


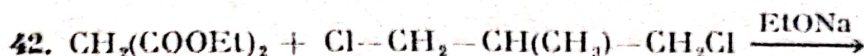


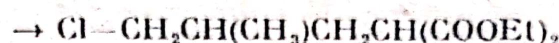


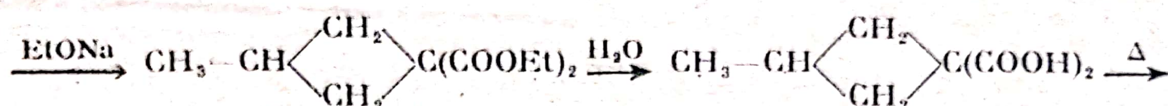
Acid α-etilpentanoic

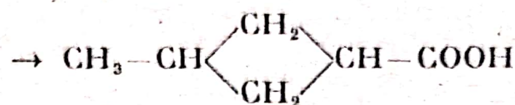
41. 

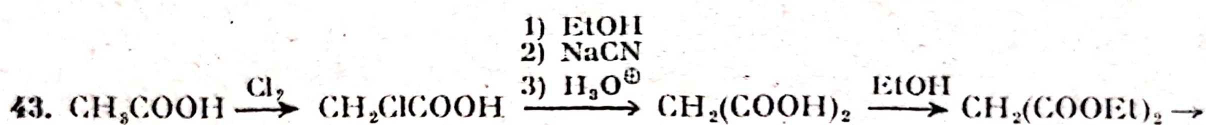


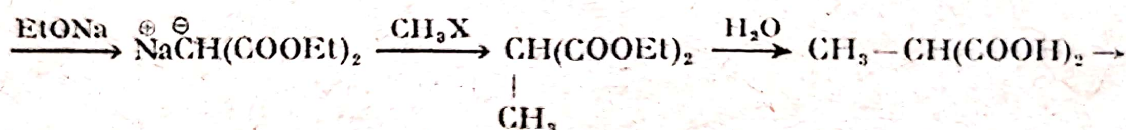

42. CH2(COOEt)2 + Cl—CH2—CH(CH3)—CH2Cl
EtONa

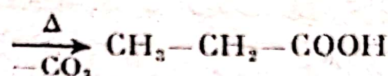

→ Cl—CH2CH(CH3)CH2CH(COOEt)2

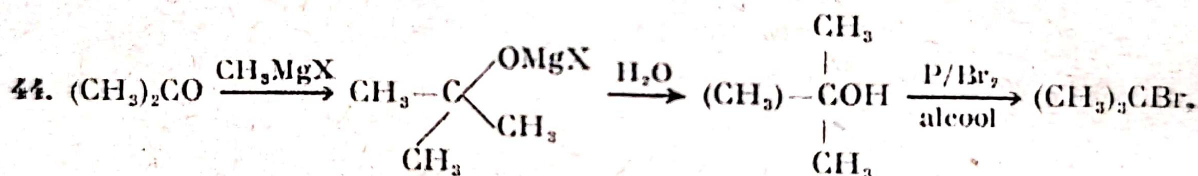

EtONa
CH3—CH
CH2
CH2
C(COOEt)2
H2O
CH3—CH
CH2
CH2
C(COOH)2
Δ

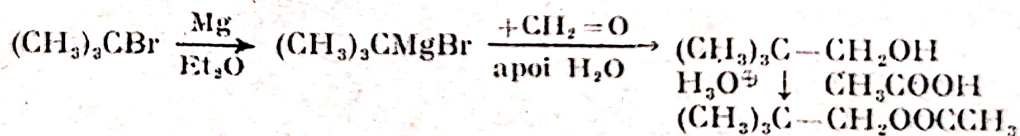

→ CH3—CH
CH2
CH2
CH—COOH

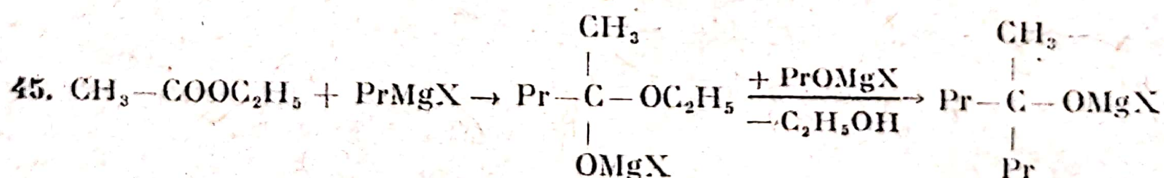

43. CH3COOH
Cl2
CH2ClCOOH
1) EtOH
2) NaCN
3) H3O⊕
CH2(COOH)2
EtOH
CH2(COOEt)2 →

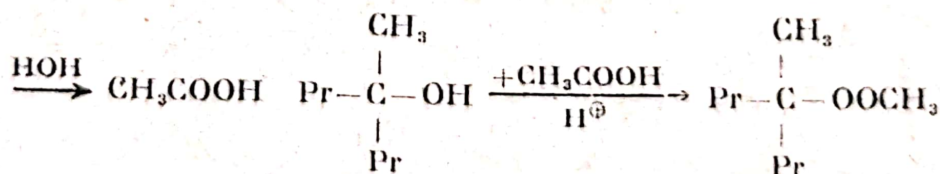

EtONa
⊕ ⊖
NaCH(COOEt)2
CH3X
CH(COOEt)2
CH3
H2O
CH3—CH(COOH)2 →

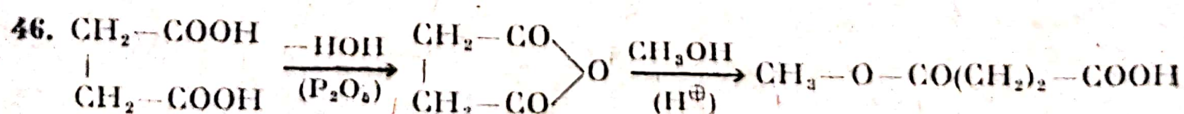

Δ
—CO2
CH3—CH2—COOH


44. (CH3)2CO
CH3MgX
CH3—C
OMgX
CH3
CH3
H2O
(CH3)—COH
CH3
CH3
P/Br2
alcool
(CH3)3CBr.


(CH3)3CBr
Mg
Et2O
(CH3)3CMgBr
+CH2=O
apoi H2O
(CH3)3C—CH2OH
H3O⊕
CH3COOH
(CH3)3C—CH2OOCCH3


45. CH3—COOC2H5 + PrMgX → Pr—C—OC2H5
CH3
OMgX
+ PrOMgX
—C2H5OH
Pr—C—OMgX
CH3
Pr


HOH
CH3COOH
Pr—C—OH
CH3
Pr
+CH3COOH
H⊕
Pr—C—OOCH3
CH3
Pr


46. CH2—COOH
CH2—COOH
—HOH
(P2O5)
CH2—CO
CH2—CO
O
CH3OH
(H⊕)
CH3—O—CO(CH2)2—COOH

+PCl5
CH3—O—CO—CH2—CH2—CO—Cl

47. $C_6H_5-COOH + PCl_5 \rightarrow C_6H_5-COCl + (C_4H_9)_2Cd \rightarrow$

$$\rightarrow C_6H_5-CO-C_4H_9 \xrightarrow{+NH_2OH} C_6H_5-\underset{\underset{\displaystyle N-OH}{\|}}{C}-C_4H_9 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5-NH-CO-C_4H_9$$

48. $C_6H_5-CH=CH-C\begin{array}{l}\diagup O\\ \diagdown N(CH_3)_2\end{array} \xrightarrow{+C_6H_5-MgX} (C_6H_5)_2CH-CH=C\begin{array}{l}\diagup OMgX\\ \diagdown N(CH_3)_2\end{array} \rightarrow$

$$\xrightarrow{+HOH} (C_6H_5)_2=CH-CH=C\begin{array}{l}\diagup OH\\ \diagdown N(CH_3)_2\end{array} \xrightarrow{transpoz.} (C_6H_5)_2CH-CH_2-C\begin{array}{l}\diagup O\\ \diagdown N(CH_3)_2\end{array}$$

49. $CH_2(COOH)_2 \xrightarrow[-CO_2]{\Delta} CH_3COOH \xrightarrow{Cl_2} CH_2ClCOOH \xrightarrow[HO^{\ominus}]{H_2O} CH_2\begin{array}{l}\diagup OH\\ \diagdown COOH\end{array}$

$$\left\{\begin{array}{l}1)\ C_2H_5OH\\ 2)\ K_2Cr_2O_7\\ \quad H_2SO_4\\ 3)\ H_2O/HO^{\ominus}\end{array}\right. \rightarrow COOH-COOH \xrightarrow{NH_3} \left[\begin{array}{l}COO\\ |\\ COO\end{array}\right]^{2\ominus} \begin{array}{l}NH_4^{\oplus}\\ \\ NH_4^{\oplus}\end{array} \xrightarrow[Mg(ClO_4)_2]{P_2O_5} \begin{array}{l}CO-NH_2\\ |\\ CO-NH_2\end{array} \xrightarrow[Mg(ClO_4)_2]{P_2O_5} \begin{array}{l}CN\\ |\\ CN\end{array}$$

50. $CaO + C \rightarrow CaO_2 \xrightarrow{H_2O} CH\equiv CH \xrightarrow{trimerizare} C_6H_6$

$$C_6H_6 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5-SO_3H \xrightarrow{NaOH} C_6H_5 + SO_3Na \xrightarrow[\substack{Na_2SO_3\\ H_2O}]{2\ NaOH} C_6H_5-ONa$$

$$C_6H_5-ONa \xrightarrow{HCl} C_6H_5-OH$$

$$Al_4C_3 + H_2O \rightarrow CH_4 + Al(OH)_3$$

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl \xrightarrow{Cl_2} CH_2Cl_2$$

$$C_6H_5-OH + CH_2Cl_2 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_4\begin{array}{l}\diagup OH\\ \diagdown CH_2Cl\end{array} \xrightarrow{NaOH} C_6H_4\begin{array}{l}\diagup OH\\ \diagdown CH_2OH\end{array}$$

51. a) $$\overset{NH_2}{\underset{}{C_6H_5}} \xrightarrow{oxi-dare} \overset{H-N-OH}{C_6H_5} \xrightarrow{H_3O^{\oplus}} \underset{OH}{\overset{NH_2}{C_6H_4}} \xrightarrow{K_2Cr_2O_7} \underset{O}{\overset{NH}{C_6H_4}} \xrightarrow[-NH_3]{H_2O} \underset{O}{\overset{O}{C_6H_4}}$$

b) NH_2 $\xrightarrow{CH_3COCl}$ $NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$ $\xrightarrow{H_2SO_4}$ $NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$, SO_3H $\xrightarrow[AlCl_3]{CH_3Cl}$ $NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$, CH_3, SO_3H

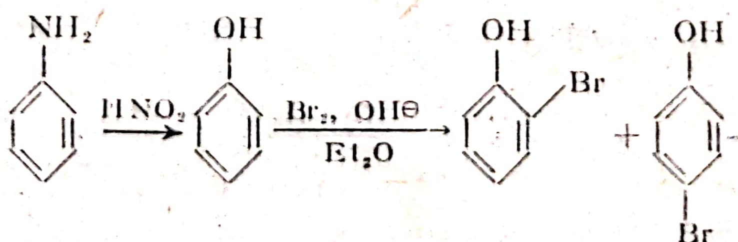
$NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$, CH_3, SO_3H $\xrightarrow{NaOH}$ $NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$, CH_3, ONa $\xrightarrow{\text{oxi-dare}}$ $NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$, COOH, ONa $\xrightarrow{HCl}$ NH_2, COOH, OH

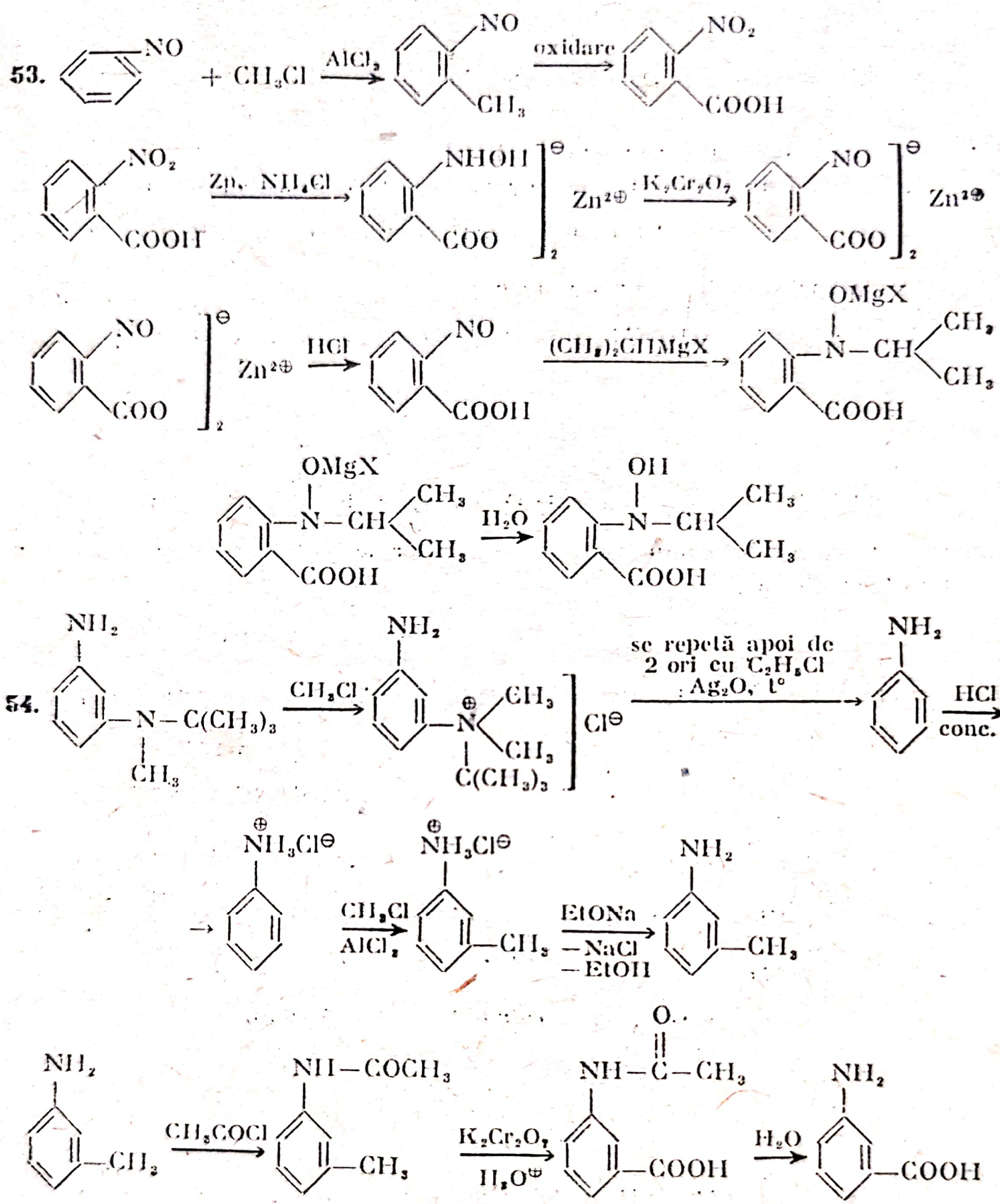
52. NH_2 $\xrightarrow{RCOCl}$ $NH-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-R$ $\xrightarrow{Br_2,\ OH^{\ominus}}$ $NH-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-R$, Br $\xrightarrow{H^{\oplus}}$ NH_2, Br

NH_2, Br $+ HNO_2 \rightarrow$ OH, Br

Acilarea se face deoarece astfel se dezactivează gruparea NH_2, iar atacul se face numai într-un loc, rezultînd izomerul *para*, deoarece, izomerul *orto* ar fi dezavantajat steric.

Reacţia poate fi condusă şi altfel, obţinîndu-se un amestec de izomeri *orto-* şi *para*-bromfenol

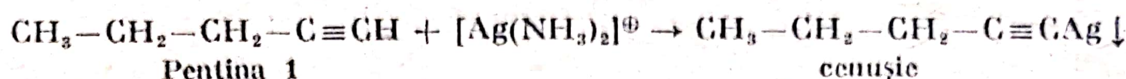




7.6. SEPARĂRI — IDENTIFICĂRI

1. Prin încălzire cu P_2O_5, numai izomerul *cis* va forma o anhidridă.
2. Cunoscînd că amestecul este compus din cele două pentine, se tratează amestecul (lichid) al celor două alchine cu o sare de Ag^+ ex. $[Ag(NH_3)_2]OH$.

Are loc reacția:



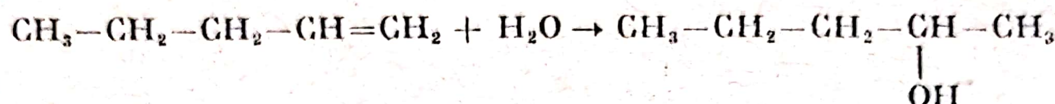
$$CH_3-CH_2-CH_2-C\equiv CH + [Ag(NH_3)_2]^{\oplus} \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-C\equiv CAg\downarrow$$

Pentina 1   cenușie

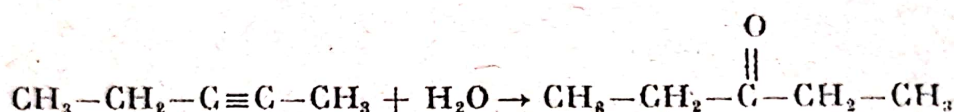
Hidrocarbura nereacționată este pentina-2.
Pentru recuperarea pentinei-1 din combinația metalică se procedează astfel:

$$CH_3-CH_2-CH_2-C\equiv CAg + HCl \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-C\equiv CH + AgCl$$

3. În prima etapă se hidratează amestecul:

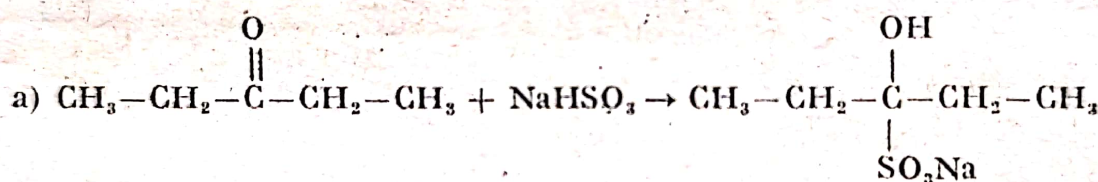


$$CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH(OH)-CH_3$$



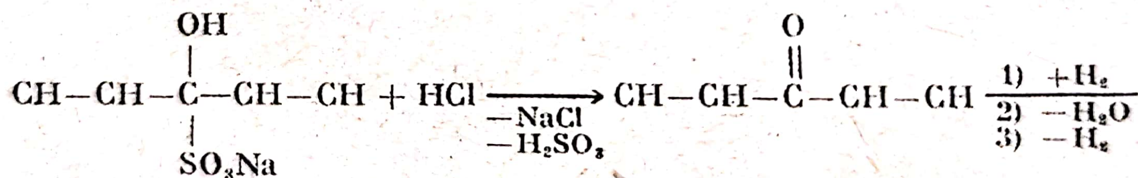
$$CH_3-CH_2-C\equiv C-CH_3 + H_2O \rightarrow CH_3-CH_2-C(=O)-CH_2-CH_3$$

Pentru a separa cei doi componenți este mai ușor să se acționeze asupra cetonei și să se îndepărteze din sistem:



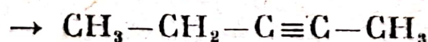
$$\text{a) } CH_3-CH_2-C(=O)-CH_2-CH_3 + NaHSO_3 \rightarrow CH_3-CH_2-C(OH)(SO_3Na)-CH_2-CH_3$$

se separă prin filtrare

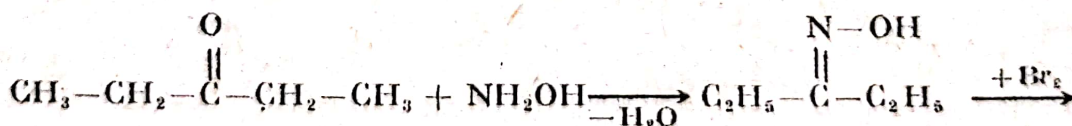


$$CH-CH-C(OH)(SO_3Na)-CH-CH + HCl \xrightarrow[-NaCl,\ -H_2SO_3]{} CH-CH-C(=O)-CH-CH \xrightarrow[2)\ -H_2O;\ 3)\ -H_2]{1)\ +H_2}$$

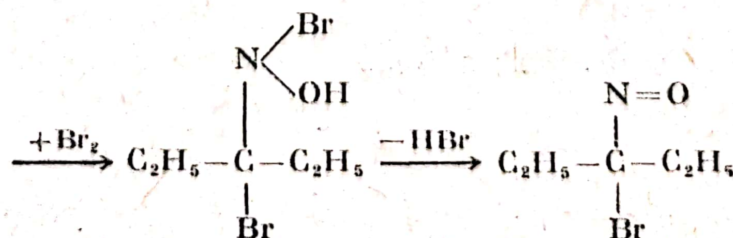
1 = reducere; 2 = deshidratare; 3 = dehidrogenare



$$\rightarrow CH_3-CH_2-C\equiv C-CH_3$$



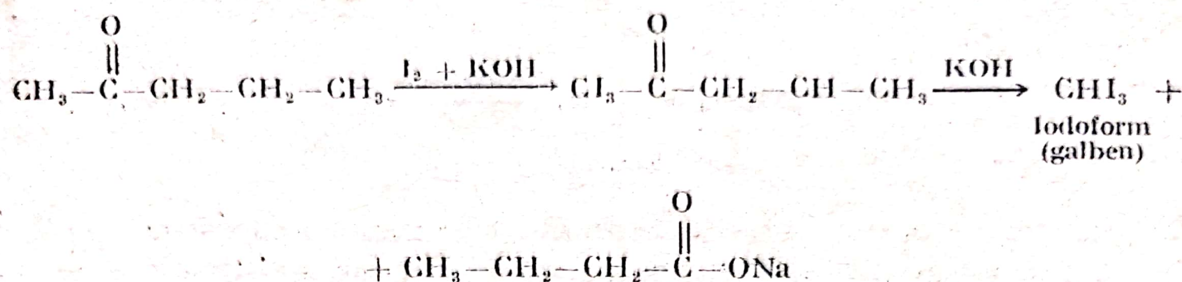
$$CH_3-CH_2-C(=O)-CH_2-CH_3 + NH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{} C_2H_5-C(=N-OH)-C_2H_5 \xrightarrow{+Br_2}$$



$$\xrightarrow{+Br_2} C_2H_5-C(Br)(N(Br)OH)-C_2H_5 \xrightarrow{-HBr} C_2H_5-C(Br)(N=O)-C_2H_5$$

se extrage în eter

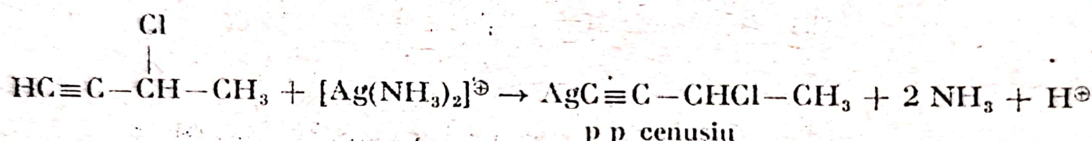
b) Pentru a treia separare este indicată 1-pentina, deoarece reacția întrebuințată are un randament mai mare pentru cetonele cu radical metil în poziția α:



În toate cazurile alcoolul, care nu reacționează cu reactivii întrebuințați, poate fi deshidratat pentru a se reobține pentena.

4. Butanul este dizolvat în cei doi derivați halogenați, astfel că amestecul este lichid la temperatura normală.

a) Se tratează amestecul cu $AgNO_3$ în mediu de NH_3, $[Ag(NH_3)_2]^{\oplus}$, cînd se va forma compusul greu solubil:



b) Se distilă amestecul de butan și $ClH_2C-C\equiv C-CH_3$ cînd se va culege întîi butanul (pf. +1°C), într-o eprubetă cufundată într-un amestec răcitor și apoi va distila derivatul halogenat deoarece are un punct de fierbere mai ridicat.

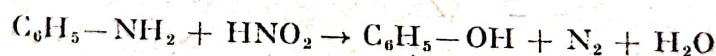
5. a) Se separă întîi acidul acetic prin tratare cu soluție de $NaHCO_3$ și eter etilic urmat de reacidularea acetatului de Na.

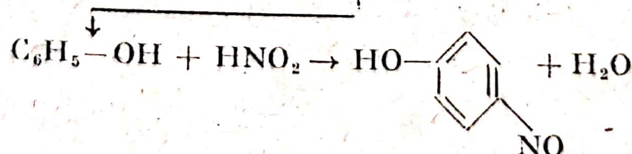
b) Se separă fenolul prin tratare cu NaOH urmat de reacidularea fenoxidului de Na format. În ambele cazuri se folosește pîlnia de separare.

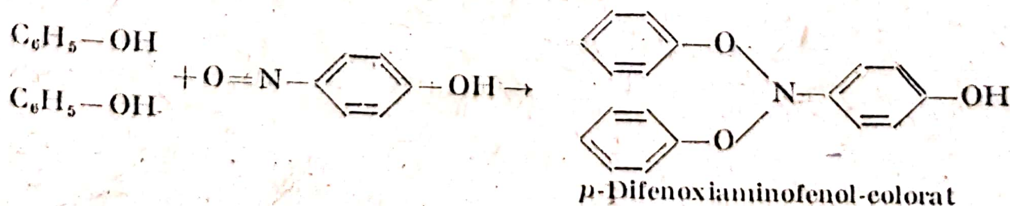
c) Alcoolul, care este mai solubil în eter, va fi în concentrație mare în stratul eteric. Această separare nu poate fi efectuată complet deoarece alcoolul este parțial solubil și în apă.

6. Problema este foarte simplă deoarece prin tratare cu eter etilic și NaOH se formează două straturi: unul conținînd fenoxidul (stratul apos) și altul (cel eteric), conținînd benzenul. Cele două straturi pot fi separate cu ajutorul unei pîlnii de separare.

7. Nu nu se poate separa prin acest procedeu. Reacțiile sînt:



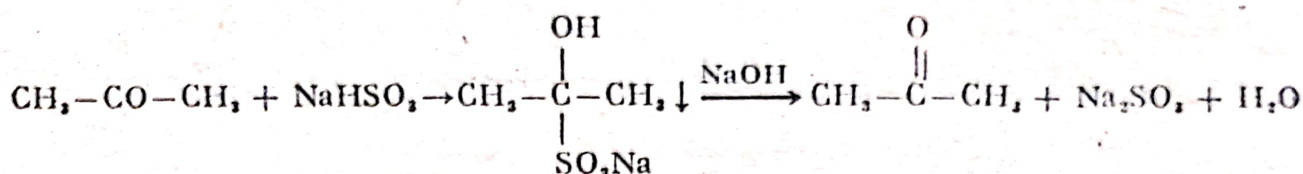




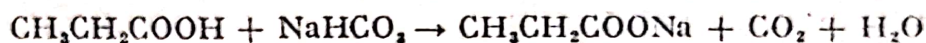
p-Difenoxiaminofenol-colorat

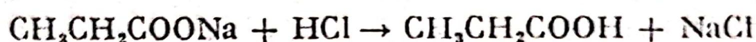
Separarea nu se poate realiza, deoarece anilina trece în fenol.

8. a) Prin tratare cu $NaHSO_3$ se formează un compus bisulfitic al acetonei, greu solubil, ce poate fi filtrat:

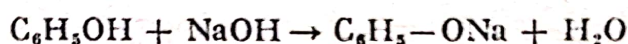


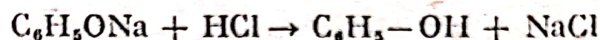
b) Prin tratare cu eter etilic și $NaHCO_3$ în soluție apoasă, acidul propionic va trece sub formă de propionat de sodiu în stratul apos. Prin reacidulare, după separare cu ajutorul unei pîlnii de separare, se obține acidul propionic:





c) Prin tratare cu NaOH în eter și reacidulare se va separa fenolul în mod identic:

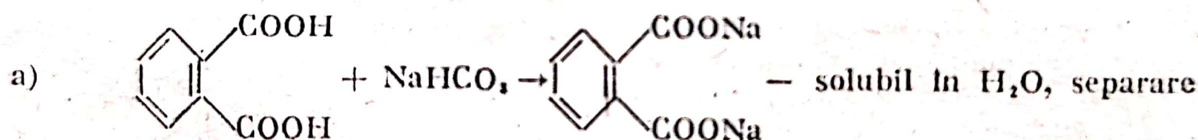




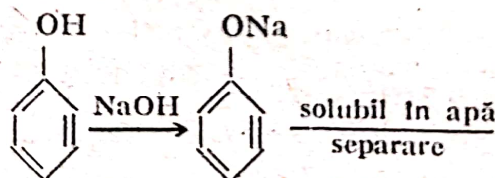
d) Benzenul va rămîne în stratul eteric, deci separarea s-a realizat în 3 trepte.

9. Se va separa cu NaOH, deoarece pentena nu este solubilă în apă.

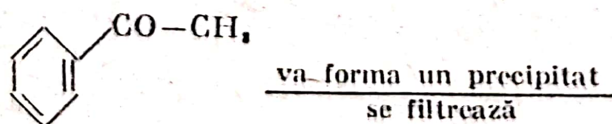
10. Se tratează cu bicarbonat de Na în soluție apoasă:



b) Se tratează cu NaOH în soluție



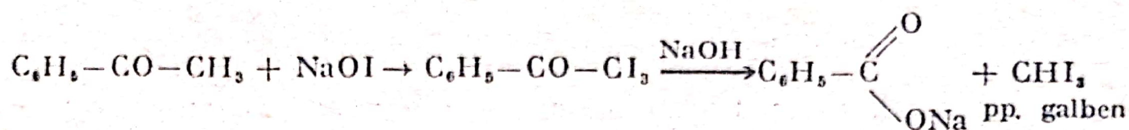
c) Se precipită cu 2,4-dinitrofenilhidrazină.

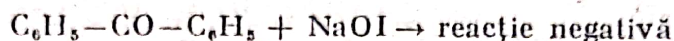


d) Filtratul se distilă pentru a obține esterul pur.

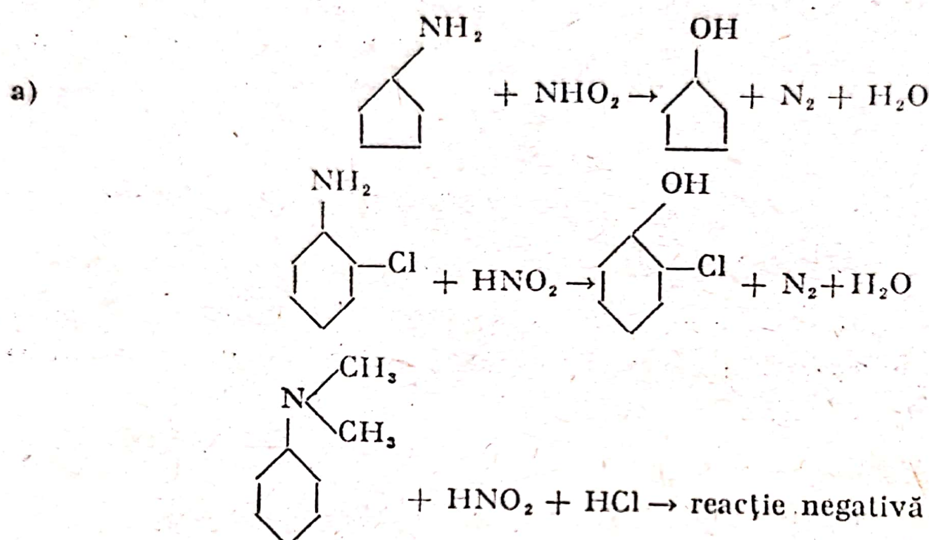
11. Întrucît se cere doar separarea benzofenonei, acetofenona poate fi transformată convenabil.

Prin tratare cu I_2 în soluție de NaOH (NaIO) acetofenona va forma iodoform și benzoat de Na. Iodoformul este filtrat, iar prin adăugare de eter etilic, benzofenona trece în stratul eteric, în timp ce benzoatul va rămîne în stratul apos.





12. Dacă se cere numai izolarea dimetilanilinei, atunci celelalte substanțe pot fi transformate convenabil:



Dimetilanilina este insolublă în apă, așa că se poate extrage cu ajutorul unei pîlnii de separare deoarece alcoolii formați sînt destul de solubili în apă.

13. a) Se tratează cu Br_2 în mediu apos. Se obține un precipitat de tribromanilină, care se filtrează.

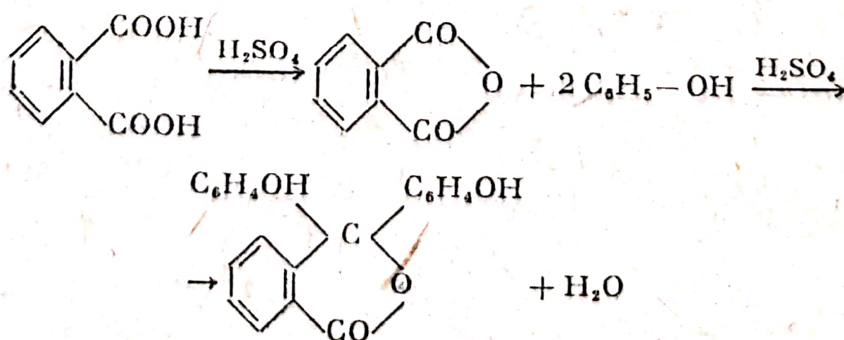
b) Se tratează cu HCl în mediu apos. Ciclohexilamina se dizolvă sub formă de clorhidrat care se separă.

c) Se distilă fracționat amestecul de benzen și acetat de etil. Ciclohexilamina, se reobține prin introducerea de soluție de NaOH cînd se regenerează amina și se separă de stratul apos cu o pîlnie de separare.

14. a) Prin distilare, deoarece chinolina fierbe la 238°C, iar piperidina la 108°C.

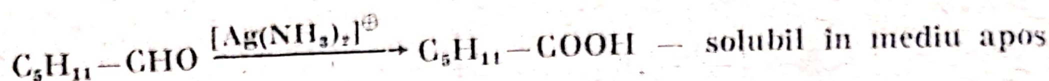
b) Prin tratare cu HCl, piperidina se va dizolva în stratul apos sub formă de clorhidrat, în timp ce chinolina nu. Cele două straturi se pot separa cu ajutorul unei pîlnii de separare.

15. Știind că acidul *orto*-ftalic poate forma cu ușurință anhidridă, în timp ce ceilalți doi nu, se deshidratează amestecul cu H_2SO_4, după care se va adăuga fenol și încă o picătură de H_2SO_4 concentrat. Se încălzește și se adaugă apoi NaOH, observîndu-se colorația roșie a fenolftaleinei în mediu bazic:

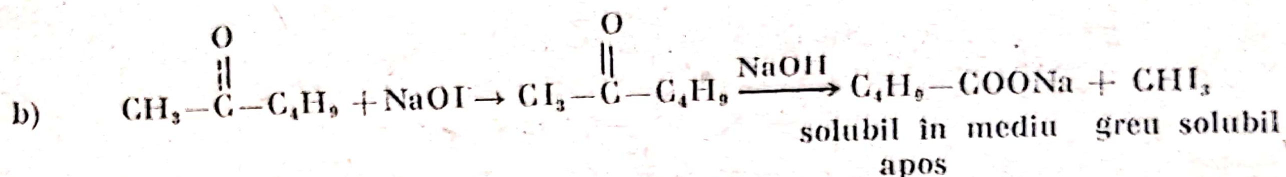


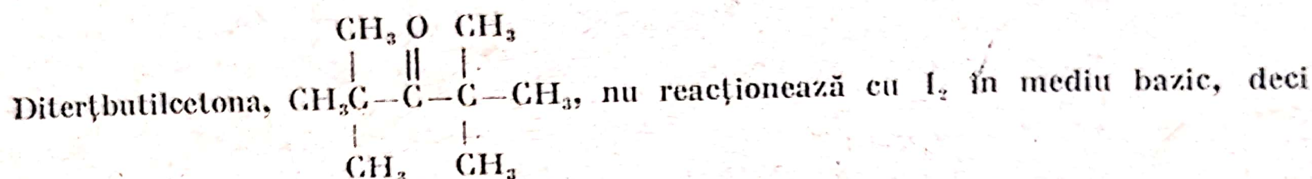
16. Dacă se pune problema izolării diterțbutilcetonei, înseamnă că ceilalți compuși îi putem transforma:

a) Hexanalul se poate oxida la acid capronic (cu reactiv Tollens, sau Fehling):



b)

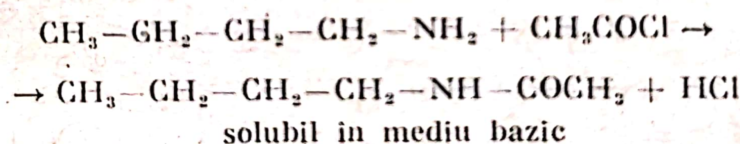


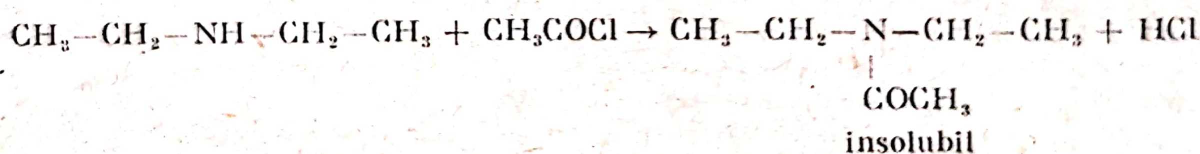


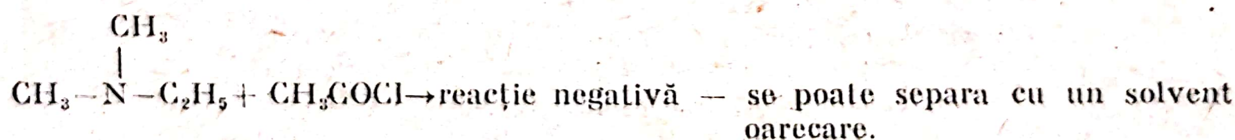
poate fi extrasă cu un solvent oarecare, care nu va dizolva acizii carboxilici formați.

17. Se pune probema separării a 3 amine cu același număr de atomi de carbon, oricare ar fi el. De ex.: să luăm $n = 4$:

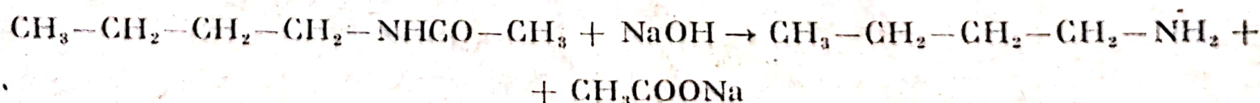
a) Se tratează amestecul anhidru (pentru a nu se hidroliza clorura acidă) cu CH_3COCl sau $C_6H_5SO_2Cl$.







b) Prin tratare cu bază se obține amina:



c) Precipitatul insolubil se va filtra, iar amina se poate regenera cu un exces mare de bază.

18. Furanul se va separa de tiofen și de pirol prin distilare, deoarece are punctul de fierbere foarte scăzut, 31°C. La rîndul său și tiofenul poate fi separat de pirol prin distilare, deoarece acesta fierbe la 84°C, iar pirolul la 130°C.

19. Se solubilizează amestecul în apă, cu excepția acidului benzoic.

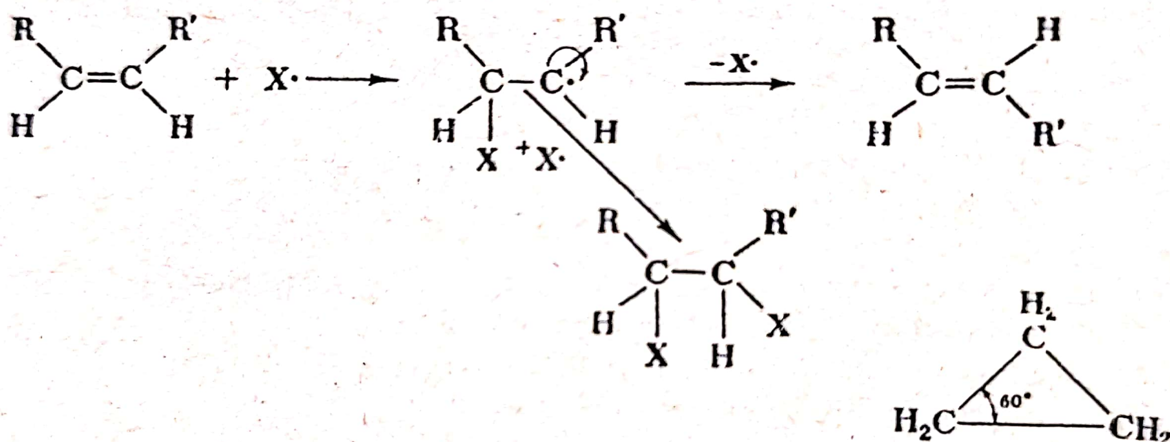
a) La tratarea cu NaOBr se va degaja N_2 și CO_2, care poate precipita o soluție de $Ca(OH)_2$.

b) La tratarea acidului benzoic cu $NaHCO_3$ în soluție se va degaja CO_2 decelabil prin aceeași metodă.

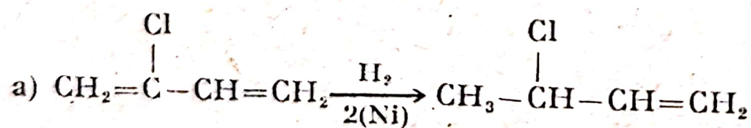
c) La tratarea cu α-naftol și H_2SO_4 concentrat, se va obține un precipitat violet caracteristic zaharurilor.

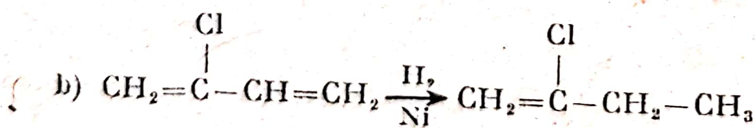
7.7. MECANISME DE REACȚIE

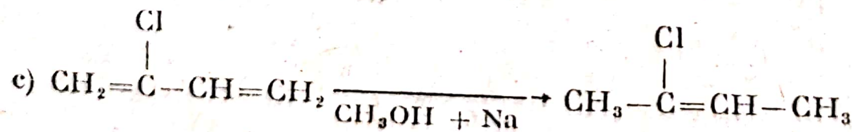
1. În cazul în care s-ar folosi mult halogen, acesta s-ar combina în stare atomică cu radicalul format și s-ar obține un compus saturat dihalogenat:



2. Cele trei posibilități de hidrogenare ale 2-clorbutadienei sînt:

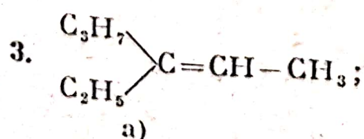


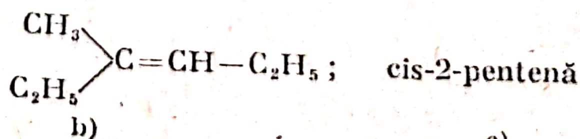




Hidrogenarea c) va fi favorizată deoarece compusul rezultat prezintă printre substituenții atomilor de carbon implicați în duble legături doi radicali alchil în loc de unul singur.

3.



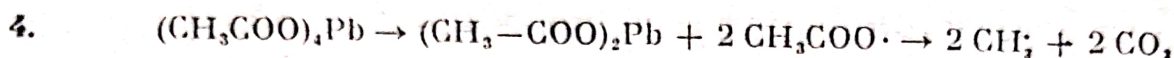


cis-2-pentenă

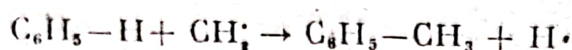
c)

Reacțiile a) și b) sînt adiții electrofile la dubla legătură și, în prima treaptă, se formează un carbocation cu atît mai stabil cu cît efectul inductiv al substituenților atomului de carbon central este mai repulsiv. Acest lucru se întîmplă la substanțele menționate comparativ cu celelate. În cazul hidrogenării, *cis*-2-pentena este mai nestabilă datorită respingerii dintre cei doi substituenți, așa că hidrogenarea se va efectua mai rapid.

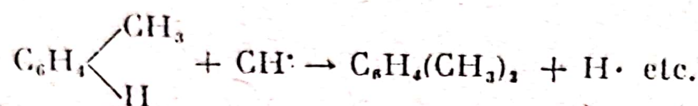
Mai rapid va decurge prima reacție, deoarece a doua este întîrziată datorită aglomerării centrului de reacție (carbonul care suferă atacul nucleofil bimolecular).

4. 

$$(CH_3COO)_4Pb \rightarrow (CH_3-COO)_2Pb + 2\,CH_3COO\cdot \rightarrow 2\,CH_3^{\cdot} + 2\,CO_2$$



$$C_6H_5-H + CH_3^{\cdot} \rightarrow C_6H_5-CH_3 + H\cdot$$



$$C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix} + CH_3^{\cdot} \rightarrow C_6H_4(CH_3)_2 + H\cdot \text{ etc.}$$

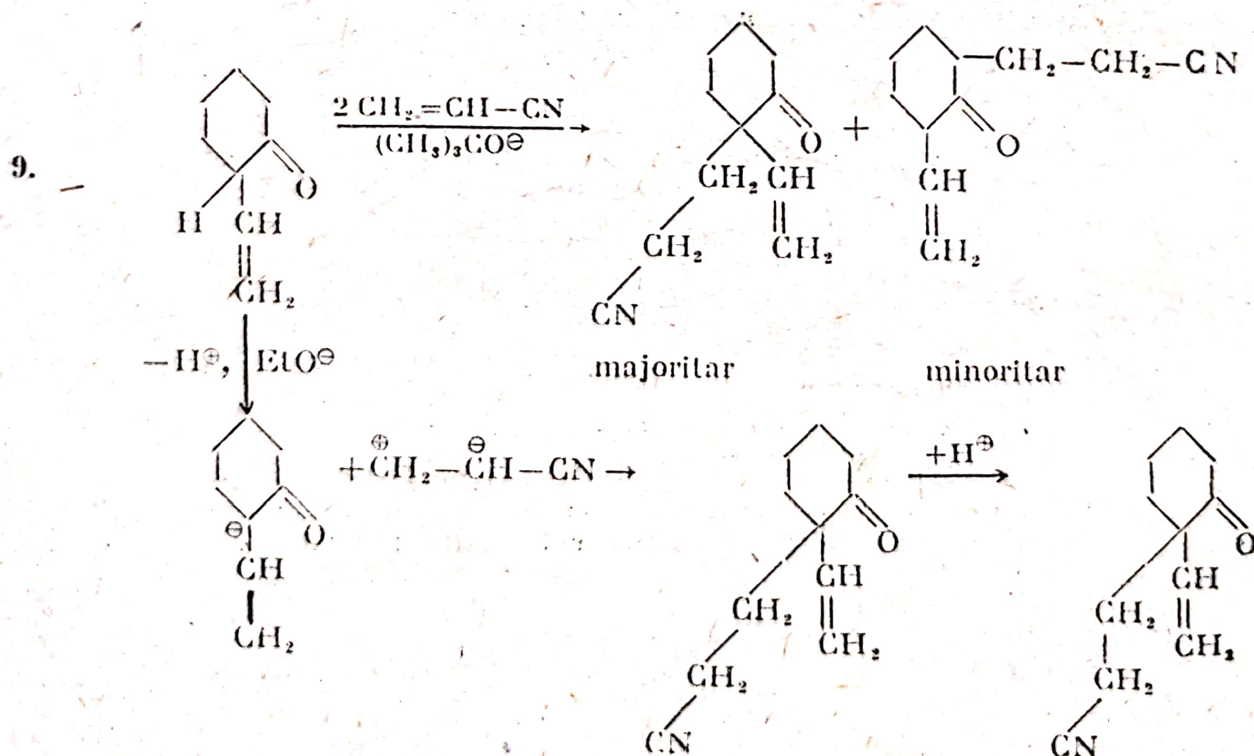
5. Benzenul nu reacționează deoarece inelul benzenic este suplimentar stabilizat cu o cantitate de energie (energia de conjugare), fapt care îngreuiază reacțiile homolitice. Antracenul, neavînd caracter aromatic la fel de pronunțat, va substitui mai ușor hidrogenul iar reacția cu N-bromusuccinimidă are loc și fără prezența inițială a radicalilor liberi.

6. Da, în prezența radicalilor reacția este foarte mult accelerată.

7. Toluenul nu-și scindează dubletul electronic al legăturii C—H din metil decît în prezența radicalilor liberi;

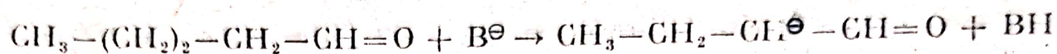
p-Nitrotoluenul reacționează mai ușor deoarece efectul atrăgător de electroni al grupării nitro facilitează desfacerea homolitică a legăturii.

8. La clorurare fără catalizator și în prezența luminii mecanismul de substituție este homolitic așa că substituția se poate produce în orice poziție, indiferent de tipul de substituent preexistent.

9. 

Substituția majoritară se face la hidrogenul cel mai acid, acela care este în același timp atît în poziție alilică, cît și în poziție α-față de gruparea carbonil.

10. (a) Se va forma deoarece efectul electromer atractiv al atomului de oxigen creează la atomul de carbon în α față de carbonil o fracțiune de sarcină pozitivă. Pentru compensarea acesteia se va elimina în mediu bazic un proton de la acest atom de carbon și nu de la oricare altul:

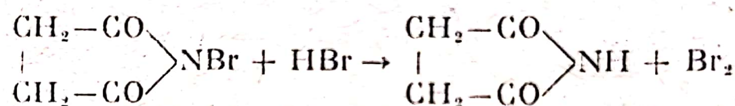


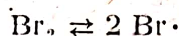
11. În toate aceste reacții etapa determinantă de viteză (lentă) este atracția protonului în poziția α față de carbonil. A doua etapă nu influențează mersul reacției deoarece este foarte rapidă în toate cazurile.

12. a) Bromurarea va decurge mai ușor în apă deoarece mediul polar stabilizează ionul negativ al rezorcinei. În solvent inert bromurarea se va face greu deoarece rezorcina nu mai este atît de „activată“ în pozițiile *orto* și *para* ale ciclului benzenic iar substituția decurge mai dificil.

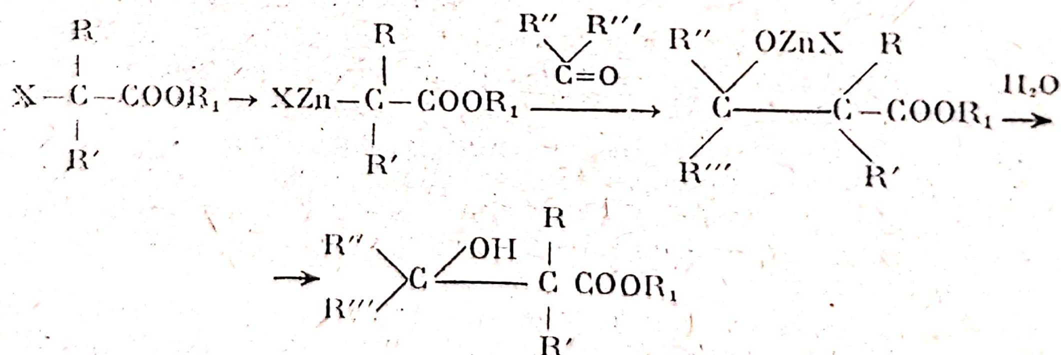
b) În apă bromurarea va decurge pînă la 2,4,6-tribromrezorcină în timp ce în eter se va opri la monobromrezorcină.

13. Acest fenomen se datorește mecanismului reacției care, în etapa determinantă de viteză, (etapa care se petrece cu viteza cea mai mică), implică intervenția atomilor de brom:





14. Hidroxiesterul se poate forma prin hidroliza unui compus organometalic al zincului. Mecanismul probabil este cel de mai jos:



15. Pentru a ușura adiția heterolitică a HCN este nevoie de un mediu polarizant. Întrucît HCN nu este disociat decît într-o măsură cu totul neglijabilă, este necesar un catalizator bazic care să polarizeze molecula de HCN pentru a se declanșa reacția.

16. Reacțiile dintre carbonili și compușii Grignard sînt reacții de adiție nucleofilă așa că împiedicarea sterică are rol foarte important. În consecință, derivații terțiari vor reacționa cel mai greu, iar cei primari cel mai ușor.

17. Din aceleași motive formaldehida va reacționa mult mai ușor decît benzaldehida.

18. Conform celor arătate la întrebarea nr. 4, derivații cei mai reactivi vor fi cei la care metalul se leagă de un carbon primar, urmați apoi de cei legați de un carbon secundar, iar cel mai greu vor reacționa derivații Grignard terțiari.

19. Folosind NH_4Cl aceasta nu va furniza o concentrație prea mare de ioni $H^{\oplus}$, care ar putea eventual cataliza reacția de deshidratare a alcoolului format, (mai ales în cazul alcoolilor terțiari) la alchenă.

Ulterior, prin diluare sau acidulare ușoară se dizolvă masa anorganică pentru a nu reține cantități mari de produs organic.

20. Clorbenzenul este un derivat halogenat cu reactivitate scăzută. În consecință nu va putea reacționa după mecanismul SN_1 deoarece clorul este puternic legat de nucleu și ionizarea sa este defavorizată energetic. Singurul mecanism rămas este SN_2 care decurge numai în mediu bazic puternic.

21. Bromura de terțbutil va reacționa după mecanismul SN_1 din două motive: efectele inductive ale grupărilor metil stabilizează carbocationul și atacul după SN_2 ar presupune deformarea și comprimarea legăturilor $C-CH_3$. Deci reacția decurge după mecanismul SN_1 iar mediul este fără influență, cinetica fiind de ordinul 1.

22. Cei doi derivați halogenați sînt: unul cu reactivitate normală iar altul cu reactivitate mărită.

Cel cu reactivitate mărită va reacționa după mecanismul SN_1, independent de mediu, și va forma un nitril. La adăugare de bază în soluție se formează sarea respectivă, care este solubilă în stratul apos.

Cel cu reactivitate normală nu va reacționa apreciabil, astfel că va rămîne insolubil în apă, deci separabil.

23. În mediu bazic CH_3-CH_2-Cl se va hidroliza ușor, în conformitate cu mecanismul SN_2.

În mediu acid $OH-CH-CH_2Cl$ se va hidroliza după mecanismul SN_1 deoarece

substituenții din poziția β defavorizează atacul pe la spate, specific mecanismului SN_2. Deci primul compus se va hidroliza ușor în mediu bazic iar al doilea în mediu acid.

24. Hidroliza clorurii de *terț*-butil decurge cu mecanism SN_1, deci etapa primară este ionizarea halogenurii, $(CH_3)_3CCl \rightarrow (CH_3)_3C^{\oplus} + Cl^{\ominus}$ fază ce decurge cu absorbție de energie, cu atît mai mică cu cît mediul este mai polar. Apa fiind mult mai polară decît benzenul va favoriza ionizarea, deci va mări viteza de reacție.

25. Reacția avînd mecanism monomolecular, viteza de reacție va depinde numai de concentrația halogenurii, astfel că indiferent de mediu, acid sau bazic, alcoolul se va forma cu aceeași viteză.

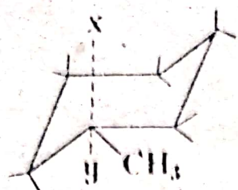
26. Hidroliza clorurii de etil decurge în principal după un mecanism de substituție nucleofilă bimoleculară, care nu cuprinde nici o etapă în care să existe sarcini electrice separate. Astfel schimbarea solventului nu influențează radical mersul reacției, deoarece în etapa determinantă de viteză nu intervin ioni care să fie hidratați, deci stabilizați de către solvenții polari.

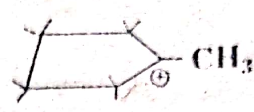
27. Cianurarea compusului dat decurge independent de *p*H-ul mediului deoarece urmează mecanismul SN_1, variațiile apărînd doar în medii polarizate diferit.

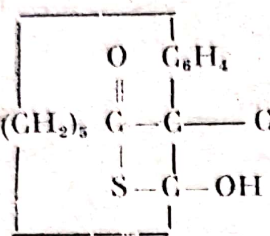
Mecanismul SN_2 ar fi favorizat de efectele electronice ale substituenților dar este defavorizat de volumul lor mare, care împiedică atacul prin partea opusă a moleculei. Deci reacția va decurge după mecanismul ionic SN_1, independent de aciditatea mediului.

28. Derivații substituiți ai ciclohexanului prezintă o reactivitate redusă deoarece accesul agentului nucleofil este îngreuiat prin interacțiunea cu atomii de hidrogen din pozițiile 2, 4 și 6.

În cazul derivaților ciclopentanului mecanismul de hidroliză este unimolecular; carbocationul format ca intermediar prezintă o stabilitate suplimentară în raport cu molecula, deoarece prin structura sa plană elimină interacțiunile datorate eclipsării atomilor de hidrogen. Reacția demarează și decurge mai ușor decît în cazul precedent.





29. Compusul 

nu poate reacţiona prin mecanismul SN_2 deoarece atomul central este prea substituit pentru a putea fi posibil atacul pe la spate. Pe de altă parte, molecula nu poate reacţiona nici prin mecanismul SN_1 deoarece carbocationul format este defavorizat de substituenţii atomului central, toţi cu efect inductiv atrăgător de electroni.

În concluzie, hidroliza acestui compus se face foarte dificil, independent dacă concentraţia de ioni $OH^{\ominus}$ este mare sau mică.

30. Cloroformul hidrolizează după un mecanism SN_2, formînd acid formic. Mecanismul fiind bimolecular, mediul acid nu este avantajos pentru accelerarea vitezei de reacţie, aceasta fiind proporţională cu concentraţia ionilor $OH^{\ominus}$ care, în cazul unui mediu acid, este în mod evident foarte mică.

31. Este firesc ca viteza de hidroliză a bromurii să fie mai mare decît a clorurii deoarece ambele urmează un mecanism SN_2 iar diferenţele provin de la halogenii respectivi. Energia de legătură C—Cl este mai mare decît energia de legătură în cazul C—Br deci, trecerea din starea de tranziţie către alcool se face mai greu pentru derivatul clorurat decît pentru cel bromurat.

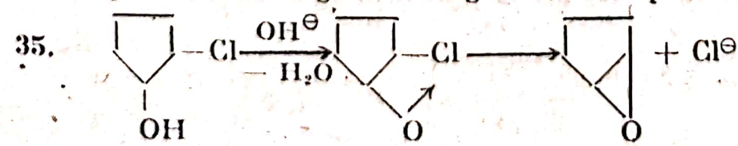
Păstrînd aceleaşi condiţii vor exista două mecanisme concurente; substituţia şi eliminarea. Acestea, decurgînd în prezenţa aceluiaşi reactiv (o bază) vor păstra un anumit raport al cantităţilor de produşi formaţi. Faptul că aceste rapoarte sînt practic egale pentru toţi halogenii, este explicabil deoarece deshidratarea sau hidroliza depind de structura radicalului hidrocarbonat şi prea puţin de halogen. Rolul halogenului în reacţie este „pasiv", alţi factori cum ar fi temperatura sau dizolvantul fiind determinanţi.

32. Esterul se va hidroliza cu mecanism SN_2 deoarece efectul inductiv atrăgător al grupei $COO^{\ominus}$ defavorizează formarea carbocationului, necesar existenţei unui mecanism SN_1.

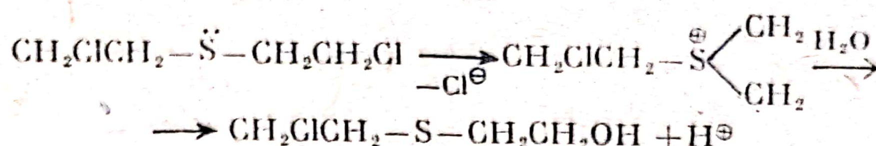
33. În cazul prezenţei unei baze tari aceasta stimulează mecanismul bimolecular, concentraţia ei influenţînd astfel viteza de reacţie. În cazul existenţei unei baze slabe aceasta va avea mică afinitate pentru proton deci reacţia va decurge unimolecular, concentraţia bazei neinfluenţînd viteza de reacţie.

34. Reacţia de substituţie monomoleculară presupune ca etapă cheie în decursul său ionizarea moleculei respective, proces care necesită o absorbţie foarte mare de energie. În faza lichidă această energie era parţial compensată de energia de solvatare a ionilor.

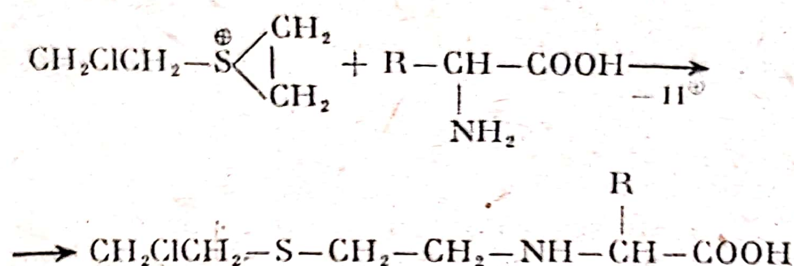
Cum în fază gazoasă acest al doilea proces nu are loc, energia furnizată unei astfel de reacţii pentru a decurge în fază gazoasă este practic foarte mare, deci greu de atins.

35. 

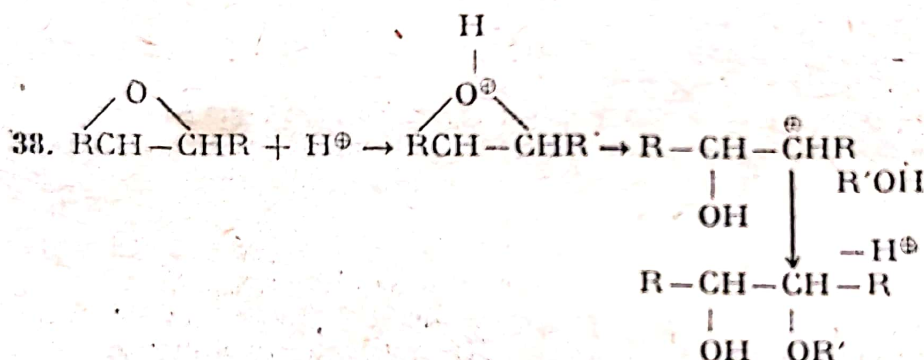
36. Mecanismul unimolecular comportă existența unui cation, care poate fi cu mare probabilitate următorul:



37. Acțiunea toxică se datorește reacției cu grupele —NH — din proteine:



38.

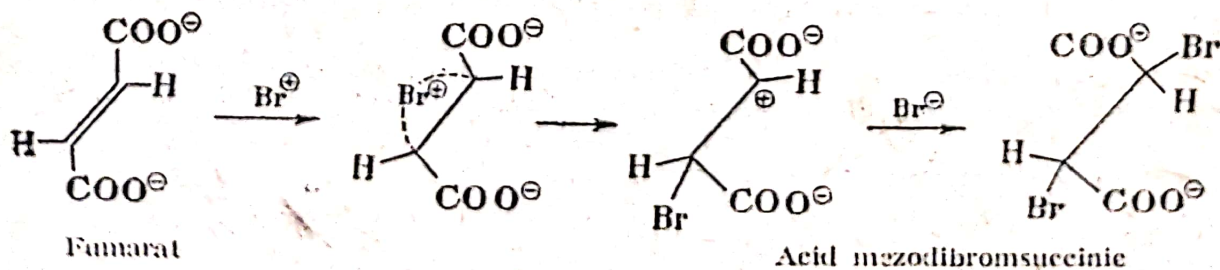


39. Într-o reacție cu cinetică de ordinul I apare ca intermediar un carbocation, cu configurația plană și hibridizare sp^2, care permite atacul nucleofil pe ambele fețe ale carbocationului, deci probabilitatea inversiei este numai 50% , de cele mai multe ori producîndu-se racemizare.

40. Un model care ar explica acest fenomen susține că reacția carbocation-dizolvant se produce rapid, înainte ca vechiul substituent să fi părăsit complet o față a carbocationului, deci atacul se poate face preferențial pe cealaltă, cu inversarea configurației. Racemizarea este corelată astfel cu stabilitatea carbocationului în mod direct proporțional.

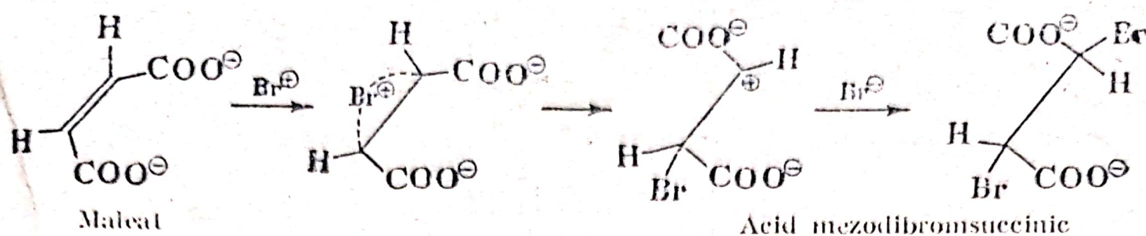
O altă teorie, susține că molecula și apoi ionii sînt menținuți într-o cușcă de dizolvant ce permite legarea noului substituent cu probabilitate egală pe ambele fețe ale carbocationului. Racemizarea devine astfel funcție de puterea de solvatare a dizolvantului respectiv pentru ionii și moleculele implicate în reacție.

41. Mecanismul reacției este următorul:



Fumarat

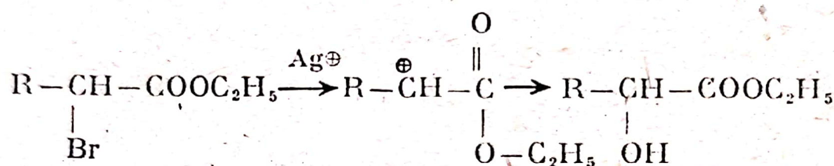
Acid mezodibromsuccinic



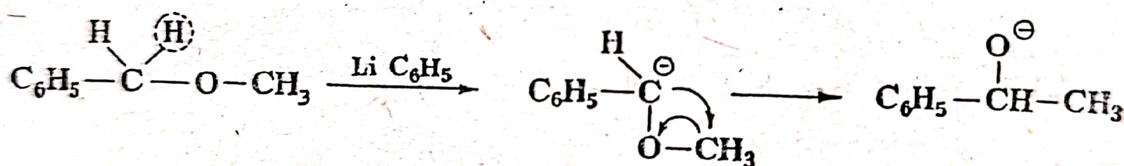
respingerea electrostatică dintre carboxili duce la ruperea ciclului și inversarea configurației.

în acidul maleic liber respingerea nu există și se formează acid ± dibromsuccinic.

42. Ionul $Ag^{\oplus}$ accelerează formarea carbocationului deoarece are acțiune puternic polarizantă asupra moleculei de ester (precipită AgBr, greu solubilă). Deci reacția decurge după mecanismul SN_1. Pe de altă parte, grupa carboetoxi are un efect special în menținerea configurației, schematizat de mecanismul de mai jos:

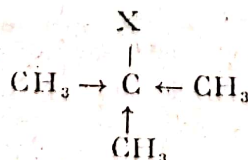


43. Transpoziția Wittig a eterilor: se propune următorul mecanism:

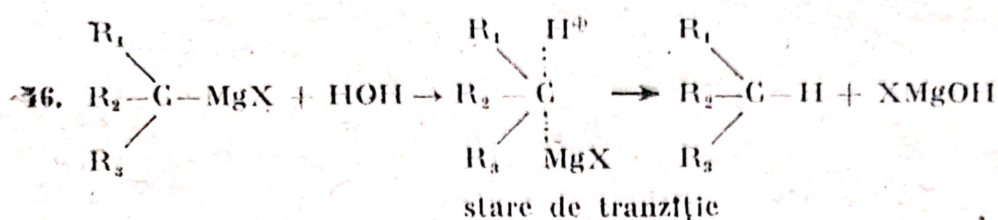


44. Reacția Friedel-Crafts decurge cu mecanism SN_1, avînd ca etapă determinantă atacul nucleofil al nucleului benzenic asupra radicalului alchil din compusul Cl_3AlXR. Acest complex prezintă un grad de ionizare variabil, funcție de tipul radicalului alchil.

Pentru radicali alchil terțiari gradul de ionizare este maxim deci atacul nucleofil se va face cel mai ușor. Cauza faptului că gradul de disociere este maxim în cazul complecșilor conținînd un radical alchil terțiar este stabilizarea sarcinii pozitive de către cei trei substituenți ai atomului de carbon central, prin efectele lor inductive, ex.:

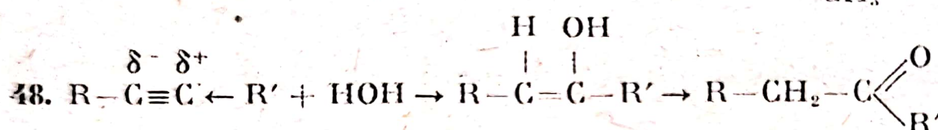


45. Substituentul se fixează pe electronii vechi ai legăturii existente anterior deci atacul se va face lateral vechii legături și nu prin partea opusă, ca în cazul SN_2. În urma refacerii legăturii, configurația nu se va schimba, deoarece noul substituent ocupă exact același loc (în raport cu ceilalți substituenți ai carbonului implicat) ca substituentul eliminat.



În cazul mecanismului bimolecular va fi necesară prezența unei baze tari. Aceasta acceptă un proton în poziția β față de substituentul vechi mai ușor decît intră într-un complex activat, ce necesită o energie mai ridicată, pentru ca apoi să se definitiveze substituția. De aceea, reacția de eliminare se produce mai ușor, starea de tranziție fiind mai săracă în energie decît starea de tranziție a reacției de substituție.

47. Nu este o metodă bună deoarece derivatul halogenat terțiar pierde foarte ușor o moleculă de hidracid trecînd într-o alchenă. Reacția este: $R_3CX + R_1-ONa \rightarrow$ $\rightarrow R_3C-OR'$. Poate avea loc și reacția: $R'-O^{\ominus} + R_2\overset{\oplus}{C}(CH_3)X \rightarrow R'-OH + R_2C=CH_2$



Efectul inductiv al radicalului terțiar este mai puternic decît cel al radicalului secundar astfel că rezultanta celor două efecte creează premisele adiției de mai sus.

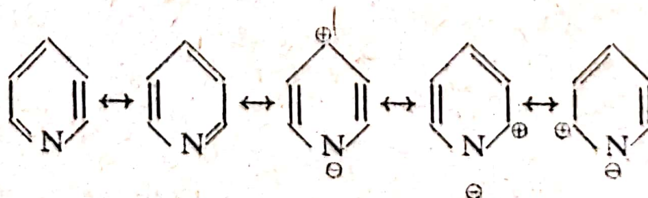
49. Acidul *p*-hidroxibenzoic este un acid mai slab decît acidul benzoic datorită posibilității de conjugare, favorizată de prezența grupei hidroxil.

Intermediarul reacției de esterificare este $C_6H_5-\overset{\oplus}{C}(OH)-OH$, mai stabil în cazul acidului *p*-hidroxibenzoic datorită acțiunii grupei $OH^{\ominus}$ din poziția *para*. De aceea, în prezența unui catalizator acid (HCl) și avînd un intermediar mai stabil, acidul *p*-hidroxibenzoic se esterifică mai rapid decît acidul benzoic. În lipsa catalizatorului acid, acidul benzoic joacă rolul propriului său catalizator, aciditatea sa fiind suficientă pentru a demara reacția de esterificare. În cazul acidului *p*-hidroxibenzoic acțiunea autocatalitică este foarte slabă din cauza caracterului său acid mai slab, această caracteristică fiind justificată mai sus.

50. Formarea compusului care se abate de la regula obișnuită se poate explica ținînd seama că sub influența luminii, în amestecul nitrant se pot forma și radicali NO_2, care atacă nucleul în orice poziție, deci și în poziția *meta*.

51. Bromurarea se realizează printr-un mecanism heterolitic la temperatură joasă, deci se va obține derivatul bromurat cu bromul în pozițiile β și β′ ale ciclului, în timp ce la temperatură ridicată reacția decurge cu mecanism radicalic putîndu-se obține și derivați bromurați în poziția α sau β și α′.

Justificarea substituției în pozițiile 3 și 5 se vede dacă scriem formulele mezomere ale piridinei:



La temperatură înaltă se formează ca substanțe majoritare 2, 4, 6 tribrompiridina sau 2,4-dibrompiridina, în amestec existînd și 3,5-dibrompiridină. Acest lucru arată că mecanismul nu este total radicalic, păstrîndu-se și un caracter oarecare de mecanism ionic.

7.8. SOLUȚII LA APLICAȚII DE CALCUL STOICHIOMETRIC

1. Nu, deoarece calculele de mai jos dovedesc că relația cerută este satisfăcută doar de alchene:

Fie $M_1 = 12n + 2n - 2 = 14n - 2$

Pentru alchine

$M_2 = 12n' + 2n' - 2 = 14n' - 2$

Știind că: $M_1 = 2M_2$ avem:

$14n - 2 = 2(14n' - 2)$

$14n - 2 = 28n' - 4$

$$n = \frac{28n' - 2}{14} \quad \text{sau} \quad n = 2n' - \frac{1}{7}$$

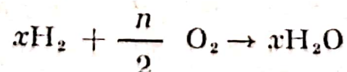
Se observă că n și n' nu pot fi concomitent numere întregi, deci relația cerută nu este îndeplinită.

La alcani relația este: $n = 2n' + \frac{1}{7}$ deci se întîmplă aceeași situație.

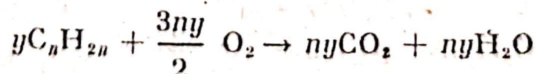
Pentru alchene: $n = 2n'$ relație care poate fi ușor satisfăcută.

2. Se observă că problema are un caracter foarte general și se pot alege oricîte alchene oarecare. Dacă se aleg pe lîngă hidrogen trei alchene arbitrare și se observă că apa nu depinde de natura alchenei înseamnă că proprietatea este demonstrată pentru întreaga serie.

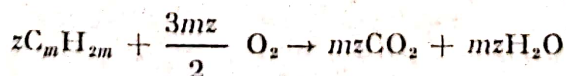
Seriind ecuațiile de ardere se deduce:



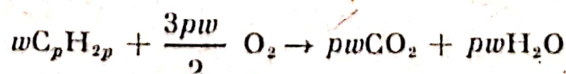
$$xH_2 + \frac{n}{2}\ O_2 \rightarrow xH_2O$$



$$yC_nH_{2n} + \frac{3ny}{2}\ O_2 \rightarrow nyCO_2 + nyH_2O$$



$$zC_mH_{2m} + \frac{3mz}{2}\ O_2 \rightarrow mzCO_2 + mzH_2O$$



$$wC_pH_{2p} + \frac{3pw}{2}\ O_2 \rightarrow pwCO_2 + pwH_2O$$

$$V_{H_2O} = x + ny + mz + pw$$

Punînd condiţia ca cele două volume să fie egale se obţine:

$$\frac{3ny}{2} + x + y + z + w + \frac{n}{2} + \frac{3mz}{2} + \frac{3pw}{2} = x + 2ny + 2mz + 2pw + 2y + 2z + 2w +$$
$$+ x + 3ny + 3mz + 3pw = 4ny + 4mz + 4pw\ ;\ x = ny + mz + pw - 2\,(y + z + w) \quad (1)$$

Ştiind că avem îndeplinită egalitatea:

$$x + y + z + w = A \quad (2)$$

putem înlocui pe (1) în (2) obţinînd:

$$ny + mz + pw - y - z - w = A$$

adunînd pe (2) cu (3) se obţine expresia volumului vaporilor de apă:

$$\begin{array}{r} x + y + z + w = A \\ ny + mz + pw - y - z - w = A \\ \hline x + ny + mz + pw = 2A \end{array}$$

Deci:

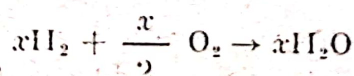
$$V_{H_2O} = x + ny + mz + pw = 2\ A$$

$$V_{H_2O} = 2A$$

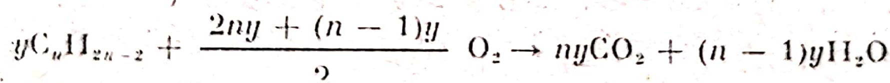
$$m_{H_2O} = \frac{18 \cdot 2\ A}{22,4} \quad \text{sau:} \quad m_{H_2O} = 1,6071428A\,\text{g.}$$

3. Fiind astfel enunţată permite demonstrarea pe un număr oricît de mare sau mic de alchine.

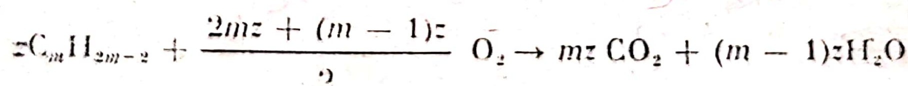
Scriind ecuaţiile de combustie deducem:



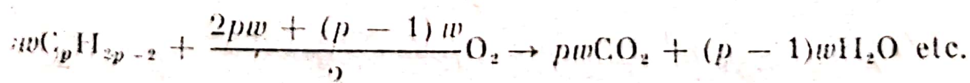
$$xH_2 + \frac{x}{2}\ O_2 \rightarrow xH_2O$$



$$yC_nH_{2n-2} + \frac{2ny + (n-1)y}{2}\ O_2 \rightarrow nyCO_2 + (n-1)yH_2O$$



$$zC_mH_{2m-2} + \frac{2mz + (m-1)z}{2}\ O_2 \rightarrow mz\,CO_2 + (m-1)zH_2O$$



$$wC_pH_{2p-2} + \frac{2pw + (p-1)\,w}{2}\,O_2 \rightarrow pwCO_2 + (p-1)wH_2O \text{ etc.}$$

$$V_{H_2O} = x + (n-1)y + (m-1)z + (p-1)w$$

punînd condiţia ca volumele să fie egale se obţine:

$$x + y + z + w + \frac{x + 2ny + ny - y + 3mz - z + 3pw - w}{2} = ny + mz + pw + x +$$
$$+ (n-1)y + (m-1)z + (p-1)w$$

sau mai departe:

$$2x + 2y + 2z + 2w + x + 3ny + 3mz + 3pw - y - z - w =$$
$$= 2ny + 2mz + 2pw + 2n + 2ny - 2y + 2mz - 2z + 2pw - 2w$$
$$x = ny + mz + pw - 3y - 3z - 3w \qquad (1)$$

şi, pe de altă parte ştiind că:

$$x + y + z + w = A \qquad (2)$$

putem înlocui pe (1) cu (2) obţinînd:

$$ny + mz + pw - 2y - 2z - 2w = A \qquad (3)$$

dacă adunăm pe (3) cu (2) se obţine valoarea volumului apei:

$$ny + mz + pw - 2y - 2z - 2w = A$$
$$\underline{x + y + z + w = A}$$
$$x + ny + mz + pw - y - z - w = 2A$$

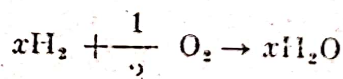
sau: $x + y(n-1) + z(m-1) + p(w-1) = 2A$

deci: $V_{H_2O} = 2A$

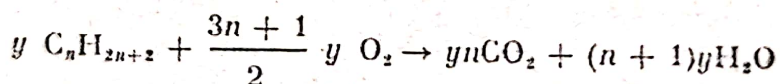
• Notă: De remarcat că pentru acest gen de probleme atît în cazu alcanilor, cît ş a alchenelor şi alchinelor volumul apei este de două ori volumul amestecului combustibil.

4. Se observă că problema are un caracter foarte general şi volumul CO_2 este dependent doar de volumul iniţial de gaze combustibile. Rămîne să se găsească relaţia dintre volumul CO_2 şi V.

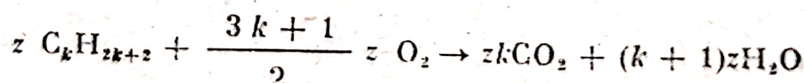
Scriind ecuaţiile de combustie a hidrogenului şi a unor alcani luaţi la întîmplare se observă:



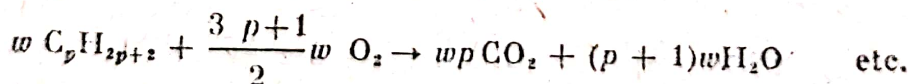
$$xH_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow xH_2O$$



$$y\ C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2} y\ O_2 \rightarrow ynCO_2 + (n+1)yH_2O$$



$$z\ C_kH_{2k+2} + \frac{3k+1}{2} z\ O_2 \rightarrow zkCO_2 + (k+1)zH_2O$$



$$w\ C_pH_{2p+2} + \frac{3p+1}{2} w\ O_2 \rightarrow wpCO_2 + (p+1)wH_2O \qquad \text{etc.}$$

Suma volumelor de gaze combustibile este V:

$$x + y + z + w = V \qquad (1)$$

Punînd condiţia ca volumul iniţial să fie egal cu cel final se obţine:

$$x + y + z + w + \frac{x}{2} + \frac{3n+1}{2} y + \frac{3k+1}{2} z + \frac{3p+1}{2} w =$$
$$= yn + zk + wp + x + (n+1)y + (k+1)z + (p+1)w$$

sau :

$$\frac{x}{2} + \frac{3ny + y + 3kz + z + 3pw + w}{2} = 2ny + 2kz + 2wp$$

de unde se află :

$$x = y(n - 1) + z(k - 1) + w(p - 1) \quad (2)$$

înlocuind pe (2) în (1) obținem :

$$y(n - 1) + z(k - 1) + w(p - 1) + y + z + w = V \quad (3)$$

sau :

$$ny + kz + wp = V$$

Dar se observă că volumul CO_2 este dat de relația :

$$V_{CO_2} = ny + kz + wp, \text{ deci :}$$

$$V_{CO_2} = V$$

2) Dacă la ecuația (3) se adaugă ecuația (1) se obține :

$$x + y(n + 1) + z(k + 1) + w(p + 1) = 2V$$

dar se observă că aceasta este chiar suma volumelor de apă, deci :

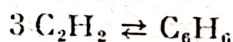
$$V_{H_2O} = x + y(n + 1) + z(k + 1) + w(p + 1)$$

$$V_{H_2O(v)} = 2V$$

5. a) Cunoscînd relațiile dintre T și ΔG. Se poate calcula entalpia liberă a reacției după formula :

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G^\circ \text{ produși } - \sum \Delta G^\circ \text{ reactanți}$$

Sinteza benzenului decurge astfel :



$$3\,C_2H_2 \rightleftarrows C_6H_6$$

deci :

$$\Delta G^\circ = 17\,200 + 43T - 3(53\,350 - 12{,}7T) = 81{,}1T - 142\,850$$

b) Echilibrul se atinge cînd entropia este maximă, ceea ce duce la concluzia că $\Delta G^\circ = 0$

$$(\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S \text{ pt. } S \to \infty,\ \Delta G^\circ \to 0)$$

În aceste condiții ($\Delta G^\circ = 0$) conform formulei de la punctul a) :

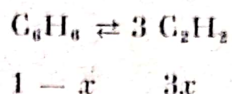
$$T = \frac{142\,850}{81{,}1} = 1\,761^\circ\text{K} \quad t = 1\,488^\circ\text{C}.$$

c) Fracțiunea de disociere a benzenului la echilibru se calculează cu formula :

$$\frac{G}{RT} = \ln K_p \text{ la echilibru } \Delta G = 0$$

deci $\ln K_p = 0 \rightarrow K_p = 1$.

Reacția de disociere a benzenului decurge:



$$C_6H_6 \rightleftarrows 3\,C_2H_2$$

$$1 - x \qquad 3x$$

notînd cu x fracțiunea de benzen disociată numărul total de moli va fi:

$$1 - x + 3x = 1 + 2x$$

$$K_p = \frac{\left(\dfrac{3x}{1 + 2x}\right)^3}{\dfrac{1 - x}{1 + 2x}} = 1 \text{ ceea ce duce la:}$$

$$9x^3 = (1 + 4x^2 + 4x)(1 - x) \text{ sau:}$$

$$13x^3 - 3x - 1 = 0 \text{ unde } b = 0;$$

ecuația dată nu poate fi rezolvată decît prin formulele lui Cardan:

$$13x^3 - 3x - 1 = 0 \,|:\, 13 \text{ și introducînd } y = x + \frac{b}{3a} = x$$

$$y^3 + 3py + 2q = 0; \text{ unde: } p = \frac{3ac - b^2}{9a^2} = -\frac{1}{39}$$

$$2q = \frac{2b^3}{27a^3} - \frac{bc}{3a^2} + \frac{d}{a} = \frac{d}{a} = \frac{-1}{13}$$

$$q = -\frac{1}{26}$$

$$q^2 + p^3 = \frac{1}{26^2} + \frac{1}{39^2} > 0$$

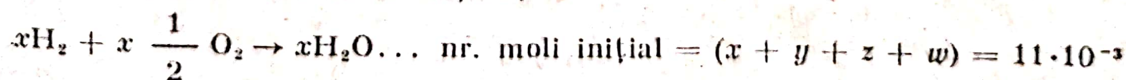
— pentru $q^2 + p^3 > 0$, ecuația are o rădăcină reală și două complexe conjugate, deci numai cea reală va avea un sens fizic pentru gradul de disociere al benzenului.

6. Volumul de gaze în condiții normale este:

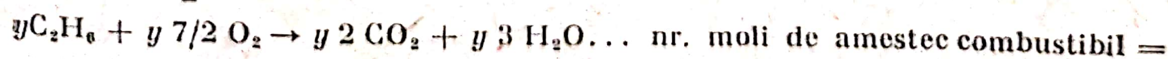
$$V_0 = \frac{V \cdot T_0}{T} = \frac{268{,}9461 \cdot 273}{273 + 25} = 246{,}3999 \text{ cm}^3$$

$$\text{nr. total de moli} = \frac{246{,}4}{22{,}4} = 11 \cdot 10^{-3} \text{ moli.}$$

Scriind ecuațiile de ardere se obține:

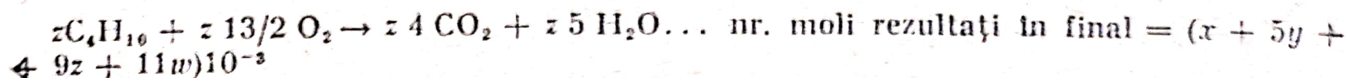


$$xH_2 + x\frac{1}{2}O_2 \rightarrow xH_2O \ldots \text{ nr. moli inițial} = (x + y + z + w) = 11 \cdot 10^{-3}$$



$$yC_2H_6 + y\,7/2\,O_2 \rightarrow y\,2\,CO_2 + y\,3\,H_2O \ldots \text{ nr. moli de amestec combustibil} =$$

$$= x + y + z + w + \frac{x}{2} + \frac{7y}{2} + \frac{13z}{2} + 8w$$


$zC_4H_{10} + z\ 13/2\ O_2 \rightarrow z\ 4\ CO_2 + z\ 5\ H_2O\ldots$ nr. moli rezultați în final $= (x + 5y + 9z + 11w)10^{-3}$

$wC_5H_{12} + w\ 8\ O_2 \rightarrow w\ 5\ CO_2 + w\ 6\ H_2O\ldots$ nr. moli $CO_2 = (2y + 4z + 5w)\cdot 10^{-3}$.

Știind că volumul final este egal cu volumul inițial, înseamnă că numărul de moli inițial este egal cu cel final:

$$x + y + z + w + \frac{x}{2} + \frac{7y}{2} + \frac{13z}{2} + 8w = x + 5y + 9z + 11w$$

$$\frac{x}{2} = \frac{y}{2} + \frac{3z}{2} + \frac{4w}{2} \rightarrow x = y + 3z + 4w$$ — condiția de egalitate a volumelor și introducînd în expresia volumului inițial:

$$y + 3z + 4w + y + w + z = 2y + 4z + 5w = 11\cdot 10^{-3} \text{ moli},$$

dar: $V_{CO_2} = 2y + 4z + 5w$
deci: V_{CO_2} va fi egal cu volumul substanțelor combustibile:

$$V_{CO_2} = 11\cdot 22{,}4 = 246{,}4 \text{ cm}^3,$$

sau: 268,9641 cm³ la 25°C.

$$V_{CO_2} = 246{,}4 \text{ N cm}^3 = 268{,}9641 \text{ cm}^3 \text{ (25°C ; 1 at).}$$

În cazul înlocuirii hidrogenului cu CO și urmînd același procedeu se obține condiția de egalitate a volumelor:

$$x = 3z + y + 4w$$

și înlocuind în expresia volumului inițial se obține:

$$V_0 = 2y + 4z + 5w$$

Dar: $V_0 = x + 2y + 4z + 5w$, care diferă de volumul inițial al substanțelor, deci nu se mai poate calcula V_{CO_2}.

Acest fenomen apare datorită faptului că și CO se transformă în CO_2 deci, la volumul substanțelor inițiale se adună încă o dată volumul CO, care însă nu se precizează și nici nu poate fi dedus.

7. Se observă din studiul celorlalte probleme de același tip că, pentru a nu varia volumul amestecului după combustie trebuie ca x să îndeplinească anumite condiții. Notînd cu: n, m, p — numerele atomilor de carbon din hidrocarburi:
y, z, w = volumul hidrocarburilor
x = volumul hidrogenului
A = volumul amestecului
K = cifra de nesaturare ($K = 1, 2, 3, 4\ldots$)

Condițiile pentru fiecare serie de hidrocarburi sînt:
— alcani $x = ny + mz + pw - 1(y + z + w)K$ (definiție) $k = 1$
— alchene $x = ny + mz + pw - 2(y + z + w)K$ $k = 2$
— alchine $x = ny + mz + pw - 3(y + z + w)K$ $k = 3$

se pot deci generaliza condițiile astfel:

$$x = ny + mz + pw - K(A - x)$$

de unde:

$$x = \frac{ny - mz + pw - KA}{1 - K}$$

Notă: Ca o aplicaţie la această problemă teoretică este calcularea CO_2 rezultat în asemenea condiţii. Se observă că în cazul altor hidrocarburi în afara alcanilor volumul CO_2 nu poate fi aflat cunoscînd doar pe A — deoarece în relaţia lui x apare: $K = 1$, iar prin substituţie în expresia de definiţie a lui A volumele de hidrocarburi nu se mai simplifică, valoarea CO_2 fiind dependentă de proporţia fiecărei hidrocarburi în amestec.

8. Substanţa fiind ternară va conţine doar C, H, N şi, deoarece dă reacţie de adiţie, pozitivă înseamnă că prezintă legături multiple.

Făcînd următoarele notaţii se deduce:

M_1 = masa moleculară a compusului iniţial;
M_2 = masa moleculară a compusului după adiţie;
p_1 = procentul de azot din compusul iniţial;
p_2 = procentul de azot din compusul final;
k = nr. de atomi de azot din moleculă, care nu se schimbă.

$$p_1 = \frac{14k \cdot 100}{M_1} \qquad p_2 = \frac{14k \cdot 100}{M_2}$$

dar deoarece $M_2 > M_1 = p_2 < p_1$
deci: $p_1 - p_2 > 0$

$$\frac{p_1 - p_2}{100} = \frac{14\ k \cdot 100}{M_1} - \frac{14\ k \cdot 100}{M_2} = 8{,}382268$$

$$\frac{14\ k(M_2 - M_1) \cdot 100}{M_1 M_2} = 8{,}382268;\ \text{iar}\ M_2 = 28{,}9 \cdot 4{,}273356 = 123{,}5\ \text{u.a.m.}$$

$$\frac{14\ k(123{,}5 - M_1) \cdot 100}{123{,}5 M_1} = 8{,}382268;\ \text{de unde}\ M_1 = \frac{172\ 900k}{1\ 035{,}21 + 1\ 400k}$$

Dar: $M_2 = 123{,}5$ u.a.m.,
deci putem avea doar acizii: HCl, HOCl, HBr, HOBr.

Acizii HOBr şi HBr nu pot fi deoarece compusul trebuie să mai conţină cel puţin 2 atomi de carbon pentru a exista legături multiple, pe lîngă atomul de azot; ori în cazul HBr şi HOBr masa moleculară nu îngăduie satisfacerea acestor cerinţe.

Deci rămîn posibili HCl şi HOCl cu $m_1 = 36{,}5$ şi $M_2 = 52{,}5$ acidul întrebuinţat fiind acela pentru care $M_2 - M_1 = m$.

$$M_1 = \frac{172\ 900\ k}{1035{,}21 + 1400\ k}\ \text{pentru valorile crescătoare ale lui}\ k,$$

$$\text{pentru}\ k = 1;\quad M_1 = 71$$
$$k = 2;\quad M_2 = 90$$
$$k = 3;\quad M_1 = 99$$

Se observă că ecuaţia: $123{,}5 - M_1 = 52{,}5$ are soluţia: $M_1 = 71$ u.a.m. şi că ecuaţia: $123{,}5 - M_1 = 36{,}5$ are soluţia $M_1 = 87$ u.a.m. (nu convine deoarece M_1 poate fi doar: 71, 90, 99 etc., deci acidul este HOCl şi $M_1 = 71$ u.a.m.

Pentru a scrie formula de structură trebuie să avem grijă ca amina nesaturată să aibă dubla legătură la mijlocul catenei de carbon.

Acestei cerințe îi corespunde formula:

$CH_3-CH=CH-CH_2-NH_2$, care prin adiție formează:

$$CH_3-CHCl-CHOH-CH_2-NH_2$$

9. Se fixează ca necunoscute:
n = nr. de atomi de carbon din hidrocarbura A;
n' = nr. de atomi de carbon din hidrocarbura B;
k = nr. de atomi de hidrogen din hidrocarbura A;
k' = nr. de atomi de hidrogen din hidrocarbura B;
x = nr. de moli de hidrocarbură A, ce corespunde la 1 mol de hidrocarbură B.
Se observă că numărul de necunoscute este superior numărului de ecuații ce se pot obține din problemă; se observă, pe de altă parte, că singurele hidrocarburi cu masele moleculare multiplii întregi ai masei moleculare a primului termen, sînt alchenele și cicloalcanii.

Pornind de la ipoteza $M_1 = 2M_2$ se pot demonstra următoarele:

a) Alcani:

$$M_1 = 2M_2$$

$$12n + 2n + 2 = 2(12n' + 2n' + 2)$$

$$14n + 2 = 28n' + 4$$

$$n = \frac{28\ n' + 2}{14} \quad \text{sau:} \quad n = 2\ n' + \frac{1}{7}.$$

Se observă că oricare ar fi $n' \in N$ avem $n \notin N$, deci nu există un n întreg care să satisfacă relația.

Rezultă că în seria alcanilor nu există condiția impusă de problemă.

b) Alchine:

Se întîmplă același lucru cu deosebirea că relația între n și n' este:

$$n = 2n' - \frac{1}{7}.$$

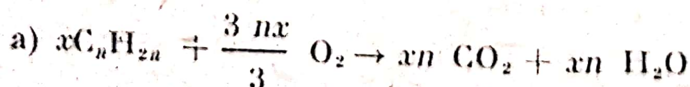
c) Alchene sau cicloalcani:

$$M_1 = 2M_2$$

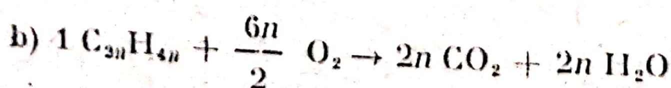
$$14n = 2 \cdot 14n'$$

$n = 2n'$ — numai în aceste două serii de hidrocarburi există posibilitatea respectării relației dintre cele două mase moleculare.

Ecuațiile de ardere vor fi:



a) $xC_nH_{2n} + \frac{3\ nx}{3}\ O_2 \rightarrow xn\ CO_2 + xn\ H_2O$



b) $1\ C_{2n}H_{4n} + \frac{6n}{2}\ O_2 \rightarrow 2n\ CO_2 + 2n\ H_2O$

Din volumul care se absoarbe în KOH se deduce:

$$V_{CO_2} = \frac{175{,}012 \cdot 1{,}5 \cdot 273}{400 \cdot 1} = 179{,}2 \text{ N cm}^3$$

$$\text{nr. milimoli } CO_2 = \frac{179{,}2}{22{,}4} = 8$$

deci: $nx + 2n = 8.$ (1)

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{102{,}56}{100} \rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{102{,}56}{100} \quad \frac{V_2 - V_1}{V_1} = \frac{2{,}50}{100}$$

$$V_1 = V_{C_nH_{2n}} + V_{C_{2n}H_{4n}} + 3\,VO_2 = \left(x + 1 + \frac{9\,nx + 18n}{2}\right) 22{,}4$$

$$V_2 = V_{CO_2} + V_{H_2O} + 2\,V_{O_2} = (nx + 2n + nx + 2n + 3nx + 6n)22{,}4 =$$

$$= (5nx + 10n)22{,}4$$

$$\frac{V_2 - V_1}{V_1} = \frac{(5\,nx + 10\,n - x - 1 - 4{,}5\,nx - 9\,n) \cdot 22{,}4}{(5nx + 10n) \cdot 22{,}4} = \frac{2{,}50}{100} \quad (2)$$

Din ecuațiile (1) și (2) se deduce:

$$nx + 2n = 8.$$

$$\frac{0{,}5\,nx + n - x - 1}{5(nx + 2n)} = \frac{2{,}50}{100}$$

înlocuind pe (1) în (2) se obține:

$$\frac{0{,}5\,nx + n - x - 1}{40} = \frac{2{,}50}{100} \qquad \begin{cases} 5nx + 10n - 10x - 10 = 10 \\ -5nx - 10n = -40 \end{cases}$$

$$nx + 2n = 8$$

$$\begin{cases} n = 2 \\ x = 2 \end{cases} \qquad \begin{aligned} -10x - 10 &= -30 \\ 10x &= 20 \\ x &= 2 \end{aligned}$$

$$n = \frac{8}{2 + 2} = 2$$

Hidrocarburile sînt:

C_2H_4 — etena
C_4H_8 — butena

sau

C_2H_4 — etena
C_4H_8 — ciclobutanul

și se găsesc în raport de 2 moli C_2H_4 la 1 mol C_4H_8.

10. Compusul fiind ternar va conține C, H și O.

Compusul fiind monofuncțional înseamnă că nu va conține decît o funcțiune oxigenată; acestea pot fi:

— alcool;
— eter;
— carbonil;
— carboxil.

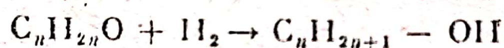
Dintre toți compușii numai alcoolul, carbonilul și eterul pot reacționa cu hidracizii. După hidroliză alcoolul însă formează același alcool iar eterii nu reacționează decît cu HI, iar prin hidroliză formează alcooli, care însă nu satisfac inegalitatea $M_1 < M_2$ deoarece $M_{RI} > M_{ROH}$. Rămîne posibil doar un compus carbonilic, care nefiind reducător poate fi doar o cetonă saturată (caracterul saturat este dat din enunț).

Se pune însă problema hidracidului; orice derivat halogenat este mai greu decît alcoolul corespunzător, deci nu pot fi hidracizi halogenați în cauză.

Rămîne doar HCN care se adiționează la carbonili formînd cianhidrine, care prin hidroliză trec în acizi alcooli. Cum $M_{COOH} > M_{CN}$ înseamnă că hidracidul este HCN.

De remarcat că HCN este singurul care prin hidroliză poate forma un compus organic cu greutate moleculară mai mare.

Formula cetonei va fi:



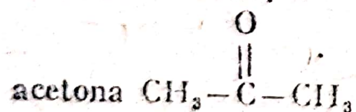
$$C_nH_{2n}O + H_2 \rightarrow C_nH_{2n+1} - OH$$

$$p_{1\%}\ H_2 = \frac{2n}{12n + 2n + 16} \times 100$$

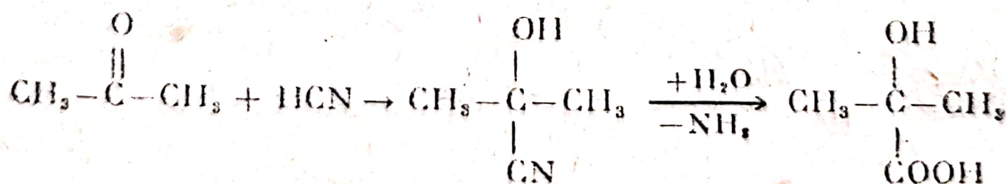
$$p_{2\%}\ H_2 = \frac{2n + 2}{12n + 2n + 16} \times 100$$

$$\frac{2n + 2}{12n + 2n + 18} \times 100 - \frac{2n}{14n + 16} \times 100 = 2{,}988553$$

de unde rezultă: $n = 3$



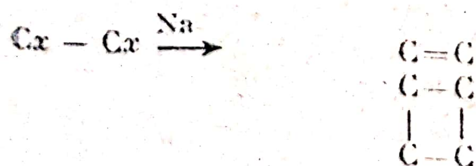
acetona $CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{||}}{C}-CH_3$



$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{||}}{C}-CH_3 + HCN \rightarrow CH_3-\underset{\underset{\displaystyle CN}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}}-CH_3 \xrightarrow[-NH_3]{+H_2O} CH_3-\underset{\underset{\displaystyle COOH}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}}-CH_3$$

$M_1 = 85$; $M_2 = 104$; $M_1 < M_2$

11. Pentru simplificarea scrierii nu se vor mai figura atomii de hidrogen. Se vor scrie compușii rezultați prin introducerea treptată a cîte unui omolog superior:



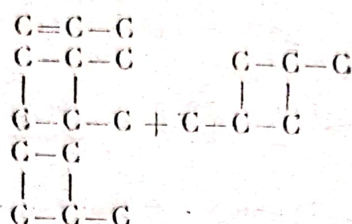
$Cx - Cx \xrightarrow{Na}$

C=C

C—C
| |
C—C

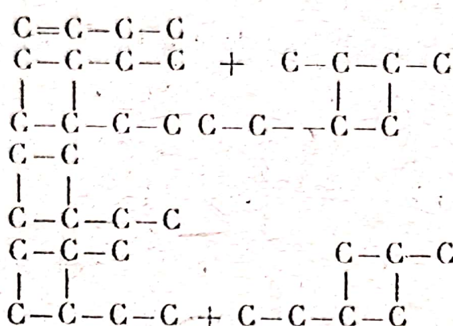
Cx — Cx
Cx — Cx — C $\xrightarrow{Na}$

toţi cei de mai sus, plus :



Cx — Cx
Cx — Cx — C
Cx — Cx — C — X $\xrightarrow{Na}$

cei de mai sus, plus :



M e t o d a I

Se observă că prin adăugarea unui omolog superior se formează un număr de izomeri egal cu cel precedent plus doi.

Deci, avem de-a face cu o progresie aritmetică cu $r = 2$ şi cu primul termen egal cu doi :

$$S_n = \frac{n}{2}(a_1 + a_n)$$

$$S_n = \frac{n}{2}(2 + 2(n-1)\cdot 2)\,\frac{n}{2}(4 + (n-1)\cdot 2) = n(n+1) = n^2 + n$$

$$S_n = n^2 + n$$

M e t o d a II

Se observă că din fiecare derivat ia naştere o alchenă, deci în total n alchene.

Se observă că prin dimerizare iau naştere cîte doi izomeri pentru fiecare derivat clorurat, mai puţin pentru 1,2-dicloretan cînd ia naştere unul singur, deci în total, $2n - 1$ substanţe.

Se observă că prin combinare cu capul seriei se formează numai cîte un cicloalcan pentru fiecare din cei $n - 1$ derivaţi prezenţi, în total $n - 1$ derivaţi.

Se observă că prin combinarea între ei a derivaţilor halogenaţi superiori diclorpropanului se formează 2, 4, 6... alţi izomeri. Deci numărul total de substanţe va fi :

$S_n = n + 2n - 1 + n - 1 + S_{n-2}$ unde S_{n-2} este suma progresiei aritmetice cu $n - 2$ termeni, cu $r = 2$, şi $n_1 = 2$

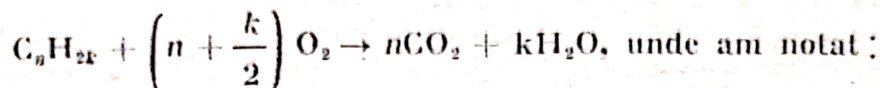
$$S_n = 4n - 2 + \frac{n-2}{2}[2 + 2 + (n-3)\cdot 2]$$

$$S_n = 4n - 2 + \frac{n-2}{2}[4 + (n-3)2] = 4n - 2 + (n-2)(n-1) = 4n + 2 +$$
$$+ n^2 - 3n + 2$$

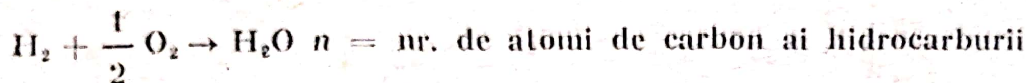
$$S_n = n^2 + n.$$

Deci presupunerea că progresia aritmetică este valabilă pentru orice n este corectă.

12. a) Ecuațiile de ardere sînt:



$$C_nH_{2k} + \left(n + \frac{k}{2}\right) O_2 \rightarrow nCO_2 + kH_2O, \text{ unde am notat:}$$



$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O \quad n = \text{nr. de atomi de carbon ai hidrocarburii}$$

$k = \frac{1}{2}$ nr. de atomi de hidrogen ai hidrocarburii

x = volumul de hidrogen din amestec.

$$\text{Vol. } O_2 \text{ consumat} = \underset{\text{Vol. } O_2 \text{ consumat de hidrogen}}{\frac{x}{2}} + \overbrace{\left(n + \frac{k}{2}\right)\underbrace{(A - x)}_{\text{Vol. de hidrocarbură din amestec}}}^{\text{Vol. } O_2 \text{ consumat de hidrocarbură}} = B$$

Vol. CO_2 rezultat $= n(A - x) = C$

Deci:

$$n(A - x) = C \qquad (1)$$

$$\frac{n}{2} + \left(n + \frac{k}{2}\right)(A - x) = B \qquad (2)$$

aflînd pe x în funcție de n și înlocuind în relația (2) se obține:

$$x = \frac{nA - C}{n} \qquad x = \frac{nA - C}{n}$$

$$\frac{nA - C}{\cdot 2n} + \left(\frac{2n + k}{2}\right) \cdot \frac{c}{n} = B \qquad nA - C + 2nC + kc = 2nB$$

scoțînd pe k în funcție de n se obține:

$$kC = n(2B - A - 2C) + C; \ c \neq 0$$

$$k = 1 + n\left(\frac{2B - A - 2C}{C}\right); \qquad \text{notînd } P = \frac{2B - A - 2C}{C}$$

se obține:

$k = 1 + nP$; dar nr. atomilor de hidrogen $= 2k = H$

$2k = 2nP + 2$

nr. atomilor $H = 2nP + 2$ $\quad P = 1 = H = 2k = 2n + 2$ — care este relația dintre hidrogen și carbon la alcani.

Deci există o valoare a lui P pentru care toți alcanii constituie o soluție a problemei.

Se observă că există un sistem de trei valori ale lui A, B, C pentru care $\frac{2B-A-2C}{C}=1$; și pentru care toți alcanii rezolvă problema.

b) Din relația $\frac{2B-A-2C}{C}=1$; se observă că există o infinitate de sisteme de soluții pentru A, B, și C astfel ca: $P=\frac{2B-A-2C}{C}=1$ și deci toate hidrocarburile cu formula C_nH_{2n+2} sînt posibile.

c) Din relația dintre atomii de hidrogen și carbon la alchene și alchine se deduce:

$k=n$ (alchene)

$k=n-1$ (alchine)

$k=nP+1$ — dedusă la punctul a)

1) Pentru alchene — egalînd cele două expresii ale lui K se poate analiza variația lui n în funcție de P.

$$nP+1=n \text{ sau: } n=\frac{1}{1-P}$$

Concomitent se observă că pentru valori diferite ale lui P se obțin valori diferite ale lui n, deci nu există o valoare a lui P pentru care să fie posibile toate alchenele.

Se observă că singura valoare întreagă a lui n este 1, pentru $P=0$, dar nu există nici o alchenă cu un atom de carbon.

2) Pentru alchine:

$$nP+1=1 \text{ sau } n=\frac{2}{1-P}$$

Se observă, ca și la alchene, că pentru n depinzînd de P nu există o valoare a lui P care să permită lui n mai multe soluții: $n=2$ (singura valoare întreagă admisibilă) pentru $P=0$ deci: numai acetilena este admisă ca soluție.

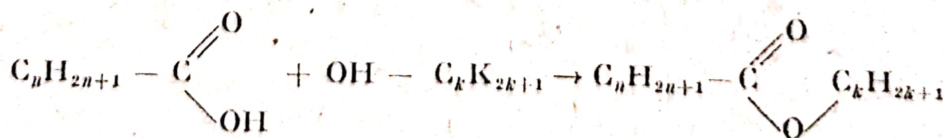
În concluzie se poate observa o proprietate foarte interesantă a alcanilor, și anume că pentru o infinitate de sisteme de valori ale lui A, B, C astfel ca: $\frac{2B-A-2C}{C}=1$, orice alcan poate intra în proporții variabile în amestecul dat cu hidrogenul.

Această proprietate nu se aplică la alte serii de hidrocarburi. Pentru alte hidrocarburi schimbarea numărului de atomi de carbon atrage inevitabil schimbarea valorii lui:

$$\frac{2B-A-2C}{C},$$

deci prin simpla variație a proporției de hidrogen nu se poate schimba și hidrocarbura.

13. Acidul are formula: $C_nH_{2n+1}-COOH$
Alcoolul are formula: $C_kH_{2k+1}-OH$



$$M = 28{,}9\cdot 4{,}498 = 130 \text{ u.a.m.}$$

formula brută este: $C_{n+k}H_{2n+2k+2}O_2$

de unde se deduce:

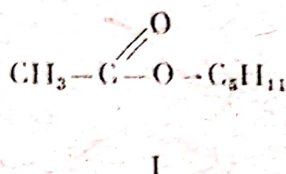
$$(n + k + 1)\cdot 12 + 2(n + k + 1) + 32 = 130$$

$$(n + k + 1)\cdot 14 + 32 = 130$$

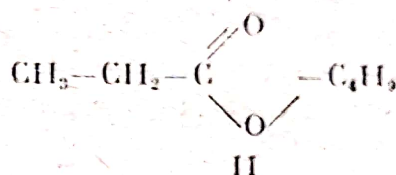
$$n + k + 1 = \frac{130 - 32}{14} = 7$$

$$n + k = 6$$

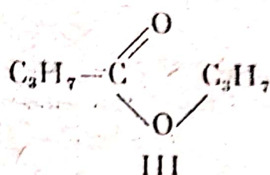
Se observă că există posibilitatea mai multor esteri:



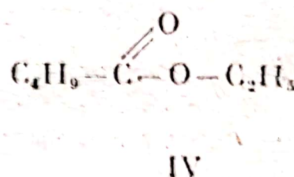
I



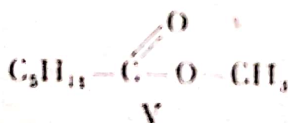
II



III

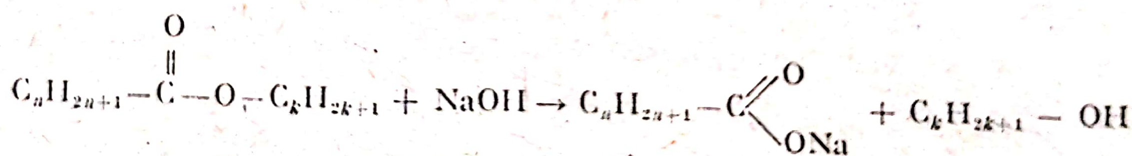


IV



V

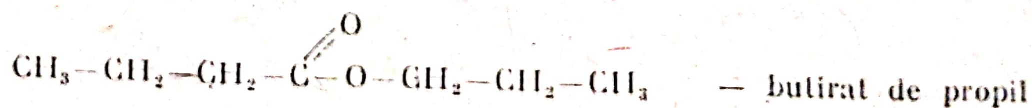
Reacția de saponificare a esterului decurge:



$$\frac{M_{ester}}{M_{sare}} = \frac{13}{11}; \quad \frac{130}{12n + 2n + 1 + 12 + 32 + 23} = \frac{13}{11}; \quad \frac{130}{14n + 68} = \frac{13}{11}$$

$$14n + 68 = \frac{130\cdot 11}{13}; \quad n = \frac{110 - 68}{14} = 3$$

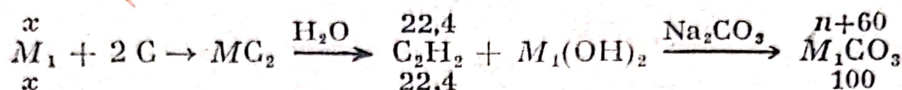
Formula esterului este:



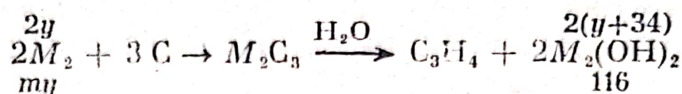
14. Singurele elemente bivalente care se comportă astfel sînt: Be, Mg, Ca. Dar la hidroliza carburilor rezidulul este parțial solubil, deci amestecul conține obligatoriu și calciu.

Acesta poate fi compus din Ca, Be sau Ca, Mg ; notînd cu x — masa atomică a metalului A ; y — masa atomică a metalului B ; m — nr. de moli metal B pentru 1 mol metal A şi scriind reacţiile chimice se obţine apoi un sistem :

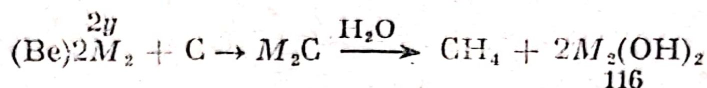
— indicii 1 şi 2 reprezintă notaţia metalelor M_1 şi M_2



$$\underset{x}{\overset{x}{M_1}} + 2\,C \rightarrow MC_2 \xrightarrow{H_2O} \underset{22,4}{\overset{22,4}{C_2H_2}} + M_1(OH)_2 \xrightarrow{Na_2CO_3} \underset{100}{\overset{n+60}{M_1CO_3}}$$

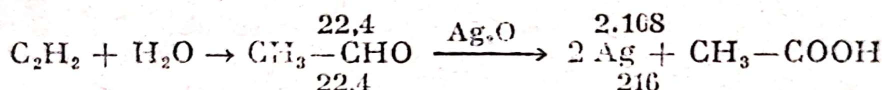


$$\underset{my}{\overset{2y}{2M_2}} + 3\,C \rightarrow M_2C_3 \xrightarrow{H_2O} C_3H_4 + \underset{116}{\overset{2(y+34)}{2M_2(OH)_2}}$$

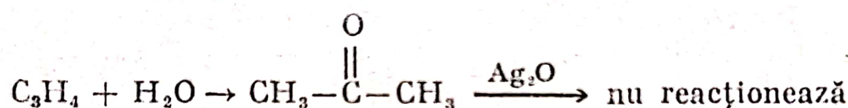


$$(Be)\overset{2y}{2M_2} + C \rightarrow M_2C \xrightarrow{H_2O} CH_4 + \underset{116}{2M_2(OH)_2}$$

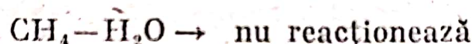
Hidratarea gazelor :



$$C_2H_2 + H_2O \rightarrow \underset{22,4}{\overset{22,4}{CH_3-CHO}} \xrightarrow{Ag_2O} \underset{216}{\overset{2.168}{2\,Ag}} + CH_3-COOH$$



$$C_3H_4 + H_2O \rightarrow CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow{Ag_2O} \text{nu reacţionează}$$



$$CH_4-H_2O \rightarrow \text{nu reacţionează}$$

Notă : se poate considera $AgNO_3$ în mediu amoniacal ca fiind o soluţie de Ag_2O solubilizat.

Din cantitatea de Ag depusă se poate deduce că metalul M_1 se găseşte în cantitate de 1 mol.

Ecuaţiile sistemului sînt :

$x + my = 88$	(1)		$x + my = 88$
$2my(y + 34) = 2 \cdot 116y$	(2)	=	$m(y + 34) = 116$
$100x = x(x + 60)$	(3)		$x + 60 = 100$

Prin rezolvare se obţine :

$x = 40$ calciu

$y = 24$ magneziu

$m = 2$

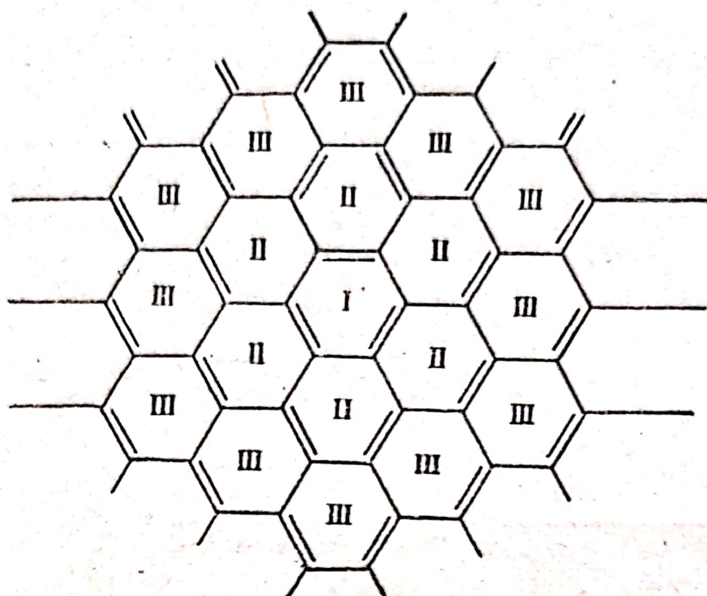
Raportul molecular este de 1 mol Ca la : 2 moli Mg

$$p\%\ Ca = \frac{40 - 100}{88} = 45,4\%$$

$$p\%\ Mg = \frac{48 \cdot 100}{88} = 54,6\%$$

15. O astfel de hidrocarbură este de fapt scheletul carbonat al unui plan de atomi dintr-un cristal de grafit.

Structura acestei hidrocarburi este următoarea:



Considerînd ca nucleu central și centru simetrie, scheletul I, se pot face următoarele observații:

Se notează cu k numărul stratului de nuclee concentrice (I, II, III etc.) și cu p numărul de atomi de carbon care sînt conținuți în aceste straturi; n fiind numărul total de cicluri ale hidrocarburii rezultă:

Pentru: $k = \text{I}$ $\quad n = 1$ $\quad p = 6$

$k = \text{II}$ $\quad n = 1 + 6 = 7$ $\quad p = 6 + 18 = 24$

$k = \text{III}$ $\quad n = 1 + 6 + 12 = 19$ $\quad p = 6 + 18 + 30 = 54$

$k = \text{IV}$ $\quad n = 1 + 6 + 12 + 18 = 37$ $\quad p = 6 + 18 + 30 + 42 = 96$

$k = \text{V}$ $\quad n = 1 + 6 + 12 + 18 + 24 = 61$ $\quad p = 6 + 18 + 30 + 42 + 45 = 150$

a) Se observă că n este suma termenilor unei progresii aritmetice cu $a_1 = 6$ și $r = 6$ la care se adaugă 1. Deci termenul general al progresiei va avea rangul $k - 1$, deoarece rangul 1 este ocupat de unu; deci:

$$n = S_{k-1} + 1 = 1 + \frac{k-1}{2}[a_1 + a_1 + (k-2)r] = 1 + \frac{k-1}{2}[6 + 6 + (k-2)\cdot 6]$$

$$n = 1 + \frac{k-1}{2}[12 + 6(k-2)] = 1 + \frac{6(k-1)}{2}\cdot(2 + k - 2) = 1 + 3k(k-1)$$

$$n = 1 + 3k(k-1)$$

— am găsit dependența lui n de numărul stratului de cicluri egal depărtate de centru.

b) Se observă că p este suma termenilor unei progresii aritmetice cu $a_1 = 6$ şi $r = 12$, deci:

$$p = \frac{k}{2}[a_1 + a_1 + (k-1)r] = \frac{k}{2}[6 + 6 + 12(k-1)] = \frac{12k}{2}(1 - k - 1) = 6k^2$$

$$p = 6k^2$$

— am găsit dependenţa lui p faţă de acelaşi număr k.

Avem nevoie însă de ecuaţia care arată variaţia lui p în funcţie de n şi pentru aceasta scriem funcţia inversă ecuaţiei (1) şi introducem valoarea aflată în ecuaţia (2):

$$n = 1 + 3k(k-1)$$

$$3k^2 - 3k + 1 - n = 0$$

$k_{1,2} = \dfrac{3 \pm \sqrt{12n-3}}{6}$; valoarea lui $K_2 = \dfrac{3 - \sqrt{12n-3}}{6}$; se vede că scade pe măsură ce n creşte, deci, nu are sens fizic

$$k = \frac{3 + \sqrt{12n-3}}{6}$$ şi introducînd în (2):

$$p = 6\left(\frac{3 + \sqrt{12n-3}}{6}\right)^2 \qquad p = 6\left(\frac{9 + 12 - 3 + 6\sqrt{12n-3}}{6 \cdot 6}\right)$$

$$p = 2n + \sqrt{12n-3} + 1$$

Se poate verifica pentru orice n care satisface relaţia (1) că p este dat de această expresie.

Formula nu poate fi aplicată deoarece condensarea asimetrică duce la formarea de cicluri în care atomii de carbon nu mai au o simetrie perfectă, putîndu-se forma lanţuri de cicluri care au alte formule de calcul pentru atomii de carbon.

16.

$$\begin{array}{l|l|l|l|l} n_c = \dfrac{93{,}75 \cdot M}{12 \cdot 100} = 0{,}078125M & : 0{,}0625M & 1{,}25 & \cdot\ 4 & 5 \\ n_H = \dfrac{(100 - 93{,}75)M}{1 \cdot 100} = 0{,}0625M & & 1 & \cdot\ 4 & 4 \end{array}$$

$$(C_5H_4)_n$$

Se observă că hidrocarbura este foarte nesaturată (4 duble legături) şi totuşi ştim că ea nu decolorează soluţia de brom. Înseamnă că avem de-a face cu o hidrocarbură aromatică.

Pentru o hidrocarbură aromatică $n = 1$ este prea mic deci vom fi obligaţi să considerăm $n = 2$, iar formula moleculară va fi $C_{10}H_8$.

Naftalina are formula de structură:

17. Scriind condiția din problemă se obține:

$$\frac{M_1}{d_1} = \frac{M_2}{p_2} = \frac{M_3}{p_3} = \ldots = \frac{M_n}{p_n} = \frac{M_1 + M_2 + M_3 + \ldots + M_n}{p_1 + p_2 + p_3 + \ldots + p_n}$$

dar: $p_1 + p_2 + \ldots + p_n = 100$

$$\text{deci: } \frac{M_1}{p_1} = \frac{M_2}{p_2} = \ldots = \frac{M_n}{p_n} = \frac{M_1 + M_2 + \ldots + M_n}{100}$$

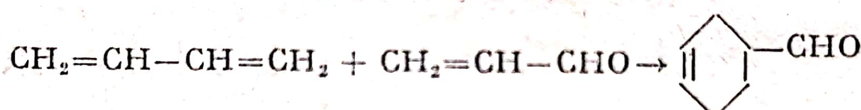
de unde se deduc procentele astfel:

$$p_1 = \frac{100M_1}{M_1 + M_2 + \ldots + M_n}; \qquad p_2 = \frac{100M_2}{M_1 + M_2 + \ldots + M_n}$$

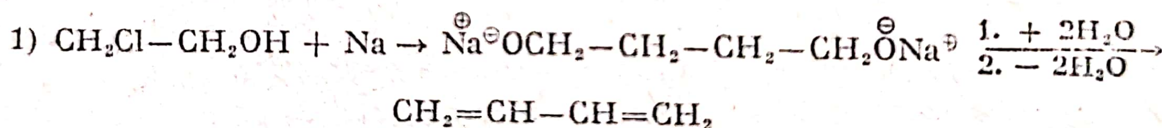
deci un procent oarecare se va calcula după:

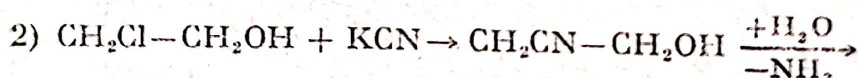
$$pn = \frac{100M_n}{M_1 + \ldots + M_n}; \text{ formula } \rightarrow p_k = \frac{100M_k}{M_1 + M_2 + \ldots + M_n}$$

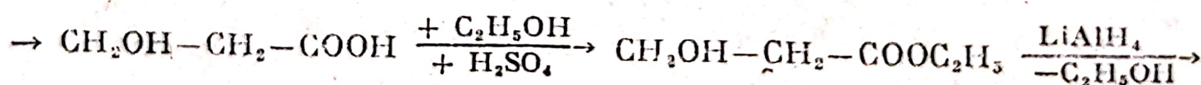
18. Pentru a prepara substanța cerută se va folosi reacția care conduce la ea cu cel mai bun randament:

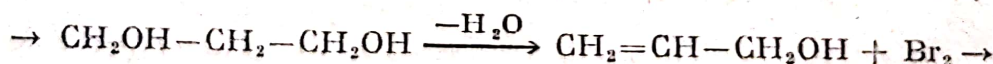


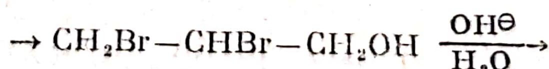
Pornind de la CH_2Cl-CH_2OH și folosind ulterior alcoolul etilic se poate obține butadiena și acroleina conform reacțiilor de mai jos:

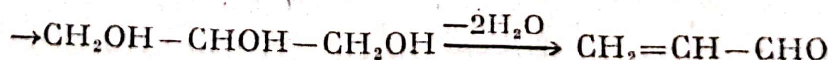




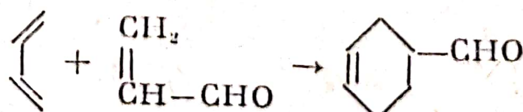








deci reacția finală (Sinteza Diels-Alder):



19. Se observă că prin legarea a n cicluri nu se pierde nici un atom de carbon, ca în cazul ciclurilor condensate, deci numărul atomilor de carbon va fi $6n$:

Pentru hidrogen situația este diferită; la o legătură între două cicluri se elimină doi atomi de hidrogen.

Pe de altă parte prin legarea a n cicluri se formează $n - 1$ legături interciclice deci se pierd $2(n - 1)$ atomi de hidrogen. Scăzînd din numărul hidrogenilor a n cicluri nelegate avem: $6n - 2(n - 1) = 6n - 2n + 2 = 4n + 2$.

Formula cerută va fi: $C_{6n}H_{4n+2}$. Pentru poziția *meta* formula va fi aceeași.

20. Substanța poate fi o hidrocarbură sau să conțină și oxigen:

$$M = 28{,}9 \cdot 2{,}56 = 74 \text{ u.a.m.}$$

$$V_{CO_2 c \cdot n} = \frac{210{,}04 \cdot 273 \cdot 22{,}4}{320 \cdot 22{,}4} = 179{,}2 \text{ Ncm}^3$$

$$n_{moli}\, CO_2 = \frac{179{,}2}{22{,}4} = 8 \text{ moli } CO_2.$$

Cunoscînd că raportul presiunilor parțiale este proporțional cu raportul volumelor putem afla V_{O_2}, nereacționat care este jumătate din volumul total de O_2:

$$\frac{1}{2} V_{O_2} = \frac{6 V_{CO_2}}{4}; \quad \frac{1}{2} n_{moli}\, O_2 = \frac{6 \cdot 8}{4} = 12 \text{ moli}$$

$$n = 2 \cdot 12 = 24 \text{ moli } O_2.$$

Putem afla numărul de atomi de carbon astfel:

2 moli subst. . . . . . . 8 moli CO_2 . . . . 8 atomi carbon

1 mol subst. . . . . . . n moli CO_2 . . . . y atomi carbon

$$y = \frac{8}{2} = 4 \text{ atomi de carbon.}$$

Hidrogenul poate fi conținut în proporții variabile însă nr. maxim de atomi de hidrogen este zece (în cazul unui alcan cu C_4):

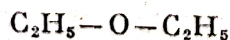
$$M = 74 - 12 \times 4 - 10 = 16 \text{ u.a.m.}$$

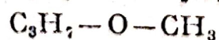
Substanța conține deci și oxigen, avînd formula:

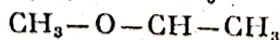
$C_4H_{10}O$

Această formulă corespunde fie: alcoolilor, fie eterilor.

Eteri:

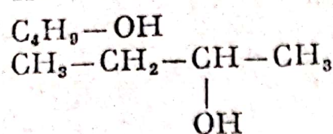

$C_2H_5-O-C_2H_5$ eter etilic


$C_3H_7-O-CH_3$ eter metil-propilic


$CH_3-O-CH-CH_3$ eter metilizopropilic

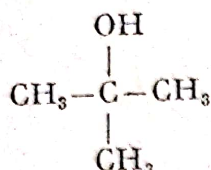
(la CH: $|$ CH_3)

Alcooli:



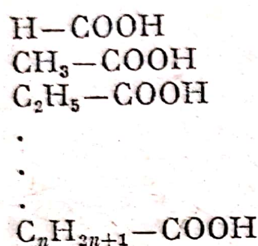
C_4H_9-OH alcool n-butilic

$CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3$ alcool izobutilic



$(CH_3)_3C-OH$ alcool terțbutilic

21. Seria acizilor carboxilici este:



$H-COOH$
CH_3-COOH
C_2H_5-COOH
.
.
.
$C_nH_{2n+1}-COOH$

iar prin descompunerea termică a sărurilor lor de calciu se obțin cetone sau aldehide, pentru cazul în care în sarea de calciu este conținut acidul formic.

Numărul total de carbonili va fi dat de formula:

$$K' = C_n^2 + n$$

Dintre acestea o parte vor fi aldehide și acestea sînt în număr de n.

Deci, numărul de cetone va fi:

$$k = C_n^2 + n - n = \frac{n!}{2(n-2)!} = \frac{n(n-1)}{2}$$

$$k = \frac{n(n-1)}{2}.$$

22. Prin deshidratare se obțin atît eteri simetrici cît și eteri asimetrici.

Numărul eterilor simetrici este egal cu numărul alcoolilor, deci n.

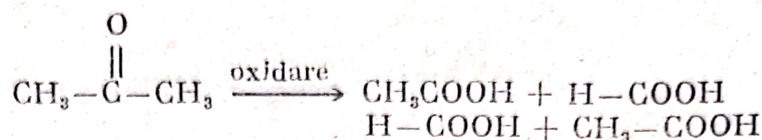
Numărul eterilor asimetrici este dat de numărul combinărilor posibile dintre alcoolii luați cîte doi, deci C_n^2:

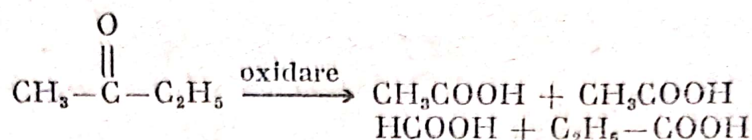
$$N = C_n^2 + n = \frac{n!}{(n-2)!\,2} = \frac{n(n-1)(n-2)!}{2(n-2)!} + n = \frac{n(n-1)}{2} + \frac{2n}{2} =$$

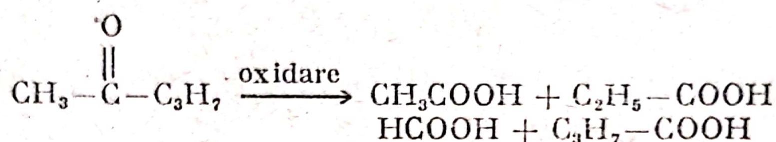
$$= \frac{n(n-1+2)}{2}$$

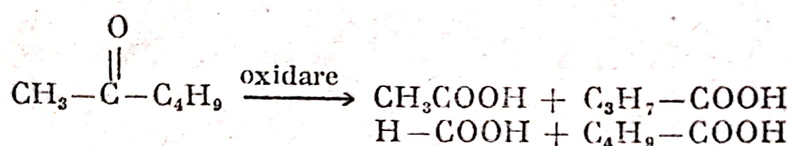
$$N = \frac{n(n+1)}{2}$$

23. Cetonele metilate sînt:









După cum se observă datorită ruperii legăturii în ambele părți ale carbonilului dintr-o cetonă se formează patru acizi.

Pe de altă parte primele n cetone vor avea catermen n pe $C_{n+2}H_{2b+4}O$, care prin ruperea moleculei va forma acid formic și acidul C_{n+1}. Deci acidul C_1 (formic) va fi cel mai scurt acid existent iar acidul cu C_{n+1} va avea catena cea mai lungă.

Înseamnă că vom avea toți acizii de la C_1 la C_{n+1}, în total $n + 1$ acizi carboxilici.

Considerînd însă că în asemenea condiții oxidante acidul formic se descompune vom avea: n acizi carboxilici.

Acești n acizi vor avea formulele cuprinse între C_2 și C_{n+1}.

Aplicație: pentru un amestec de primele 7 cetone α-metilate în amestec vor fi prezenți acizii: $C_2—C_8$.

24. Se observă din reacția de hidrogenare că toate cele trei hidrocarburi formează în final aceeași substanță. Aceasta înseamnă că toate substanțele sînt compuse din același număr de atomi de carbon n.

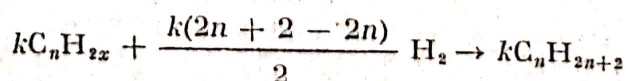
Pe de altă parte se observă că numărul total de moli din amestec este de $\frac{89,6}{22,4} =$
$= 4$ moli substanțe.

Știind că cele trei hidrocarburi se găsesc în număr întreg de moli se poate afirma că avem un raport molar 2 : 1 : 1.

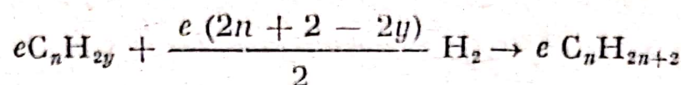
Considerînd următoarele necunoscute se pot scrie ecuațiile chimice de mai jos:

n = nr. de atomi de carbon din fiecare hidrocarbură;
k = nr. de moli din substanța A;
e = nr. de moli din substanța B
m = nr. de moli din substanța C
$2x$ = nr. de atomi de H din substanța A
$2y$ = nr. de atomi de H din substanța B
$2z$ = nr. de atomi de H din substanța C

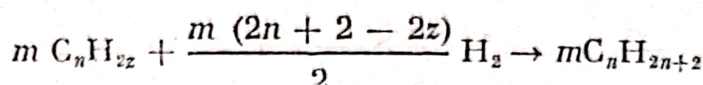
La hidrogenare avem:


$$kC_nH_{2x} + \frac{k(2n + 2 - 2n)}{2} H_2 \rightarrow kC_nH_{2n+2}$$

(1) De aici se extrage: $\frac{k}{2}(2n+2-2n)+\frac{e}{2}(2n+2-2y)+\frac{m}{2}(2n+2-2z)=5$

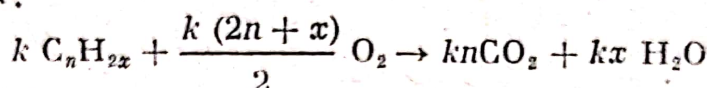


$$eC_nH_{2y}+\frac{e(2n+2-2y)}{2}H_2\rightarrow e\,C_nH_{2n+2}$$

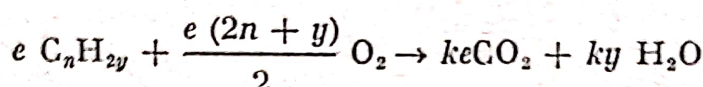


$$m\,C_nH_{2z}+\frac{m\,(2n+2-2z)}{2}H_2\rightarrow mC_nH_{2n+2}$$

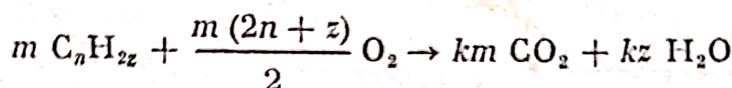
La oxidare rezultă:



$$k\,C_nH_{2x}+\frac{k\,(2n+x)}{2}O_2\rightarrow knCO_2+kx\,H_2O$$



$$e\,C_nH_{2y}+\frac{e\,(2n+y)}{2}O_2\rightarrow keCO_2+ky\,H_2O$$



$$m\,C_nH_{2z}+\frac{m\,(2n+z)}{2}O_2\rightarrow km\,CO_2+kz\,H_2O$$

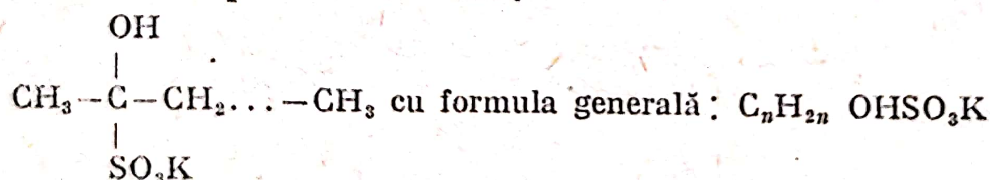
Din reacţiile de oxidare se deduce:
(2) $kn+ke+km=16$.

Ştiind că: $k=2$; $e=1$; $m=1$ – conform raţionamentului de mai sus se poate deduce că numai substanţa B şi C au adiţionat apă, deoarece substanţa A singură nu ar forma după hidratare două substanţe diferite, care să treacă prin oxidare într-una singură.

Deoarece se formează doi moli de combinaţie bisulfitică, rezultă că substanţa A nu a adiţionat apă:

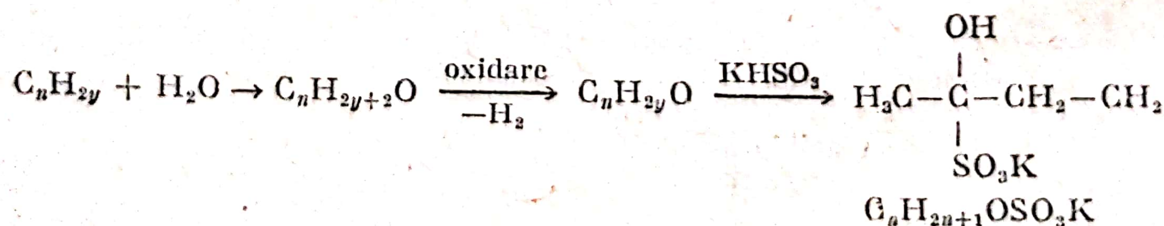
$$\text{nr.}=\frac{384}{M_{\text{comp. bisulf.}}}=\frac{384}{48+8+17+39+32+48}=\frac{384}{192}=2\text{ moli}$$

Formula unui compus bisulfitic este:



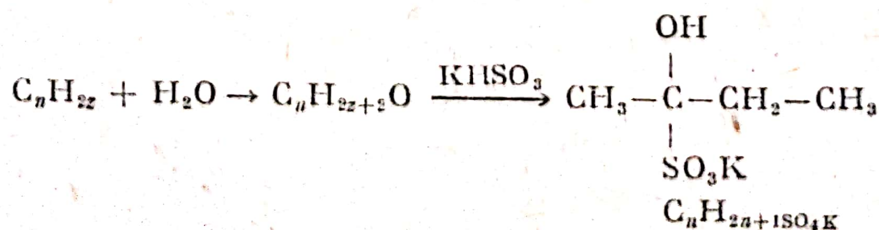
$$CH_3-\underset{SO_3K}{\overset{OH}{C}}-CH_2\ldots-CH_3 \text{ cu formula generală: } C_nH_{2n}\ OHSO_3K$$

n – fiind egal cu 4 (din ecuaţia de ardere), nr. de moli de compus bisulfitic este egal. Reacţiile vor fi (e şi m fiind egali cu unitatea nu se vor mai scrie):



$$C_nH_{2y}+H_2O\rightarrow C_nH_{2y+2}O\xrightarrow[-H_2]{\text{oxidare}}C_nH_{2y}O\xrightarrow{KHSO_3}H_3C-\underset{SO_3K}{\overset{OH}{C}}-CH_2-CH_3$$

$$C_nH_{2n+1}OSO_3K$$



$$C_nH_{2z}+H_2O\rightarrow C_nH_{2z+2}O\xrightarrow{KHSO_3}CH_3-\underset{SO_3K}{\overset{OH}{C}}-CH_2-CH_3$$

$$C_nH_{2n+1}SO_4K$$

Substanțele $C_2H_{2y}O$ și $C_nH_{2z+2}O$ sînt una și aceeași.

Făcînd bilanțul atomilor de hidrogen se obține:

$$2y + 2 - 2 + 1 = 2n + 1\,; \qquad 2y = 2n \qquad (6)$$

$$2z + 2 + 1 = 2n + 1\,; \qquad 2z + 2 = 2n \qquad (7)$$

Scriind cele șapte ecuații se obține sistemul:

$$\frac{k}{2}(2n + 2 - 2x) + \frac{e}{2}(2n + 2 - 2y) + \frac{m}{2}(2n + 2 - 2z) = 5 \qquad (1)$$

$$kn + ke + km = 16 \qquad (2)$$

$$k = 2 \qquad (3)$$

$$e = 1 \qquad (4)$$

$$m = 1 \qquad (5)$$

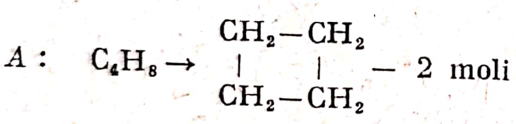
$$2y = 2n \qquad (6)$$

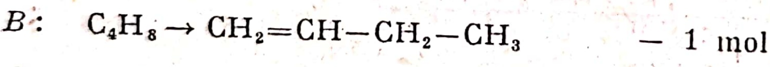
$$2z + 2 = 2n \qquad (7)$$

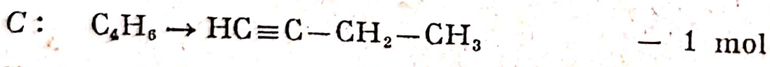
Rezolvînd sistemul se obține

$n = 4$; $k = 2$; $e = 1$; $m = 1$; $x = 4$; $z = 3$.

Substanțele sînt:



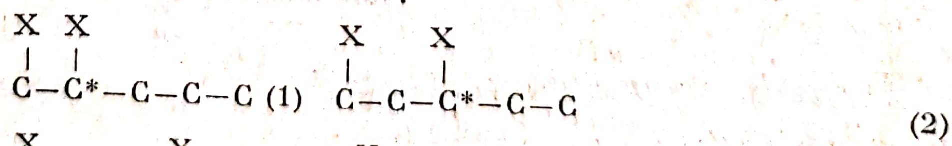


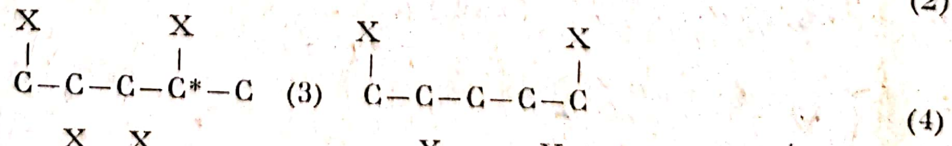


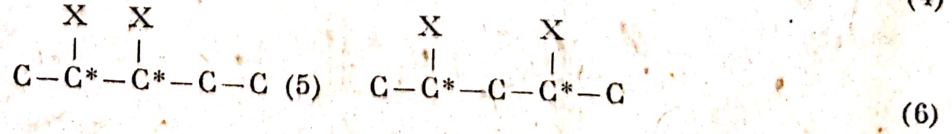
Se observă că substanța *A* are aceeași formulă brută cu substanța *B*. Datorită faptului că nu adiționează apă ne dăm seama că nu este o alchenă ci un cicloalcan.

Denumirea substanțelor este: ciclobutan
1-butenă
1-butină

25. Izomerii disubstituiți ai *n*-pentanului sînt:







Se observă că izomerul (4) nu poate forma un racemic, deoarece nu prezintă izomerie optică:

— Izomerii (1), (2), (3) pot forma cîte un racemic;

— Izomerul (5) poate forma doi racemici;

— Izomerul (6) poate forma un racemic şi o formă mezo deoarece cei doi carboni asimetrici au aceeaşi substituenţi.

Izomerii disubstituiţi la acelaşi atom nu pot forma racemici.

Prin prezenţa celor 4 acizi carboxilici se deduce existenţa în amestec a izomerilor care trataţi cu Na formează alchene.

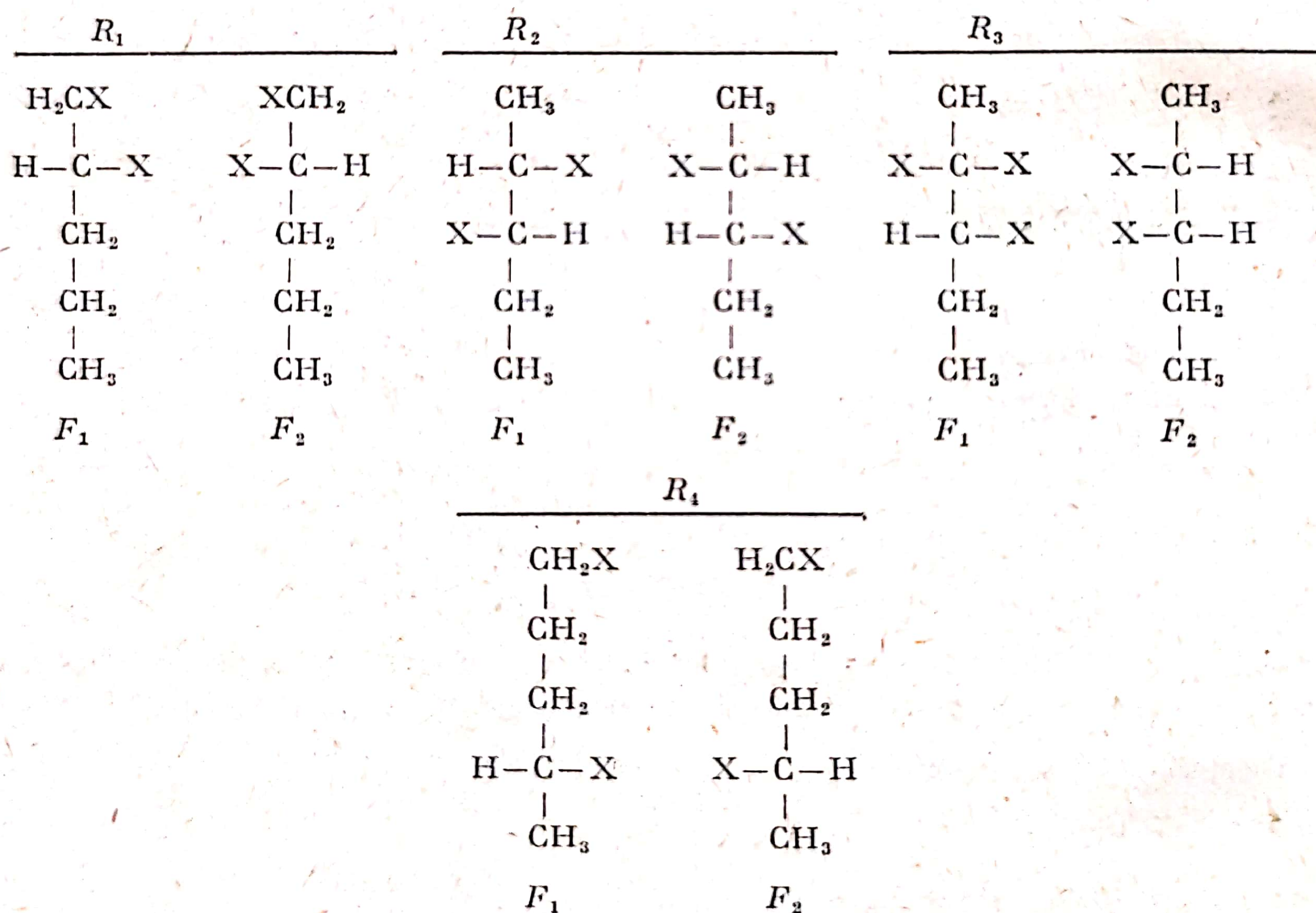
Aceştia sînt: (1) şi (5).

Substanţele cu izomerie geometrică sînt alchenele *cis-trans* obţinute din izomerul (5).

Ştiind însă că prin hidroliză şi deshidratare se obţine un eter ciclic se poate deduce cu siguranţă prezenţa unui alcool provenit de la un γ derivat, acesta fiind izomerul (3).

Al patrulea racemic nu poate fi decît cel de al doilea racemic format de izomerul care prin reacţie cu sodiul a dus la alchena ce prezintă izomerie geometrică.

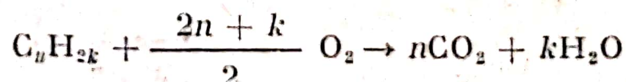
În concluzie enantiomerii celor patru racemici sînt:



7.8.2. Soluţii la problemele propuse la concursuri internaţionale

1. Substanţa poate fi atît o hidrocarbură, cît şi o substanţă ce conţine oxigen

a) hidrocarburi



$$C_nH_{2k} + \frac{2n+k}{2} O_2 \rightarrow nCO_2 + kH_2O$$

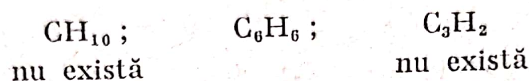
$$\frac{2n+k}{2}\cdot 22{,}4 = 78{,}4$$

$$2n + k = 7 \quad \text{sau} \quad n = \frac{7-k}{2}$$

Se observă că $n \in \{1, 2, 3\}$ putînd exista următoarele perechi de n și k:

$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
$k = 5$	$k = 3$	$k = 1$

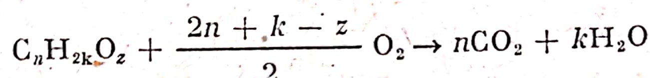
hidrocarburile corespunzătoare fiind:



CH_{10} ;	C_6H_6 ;	C_3H_2
nu există		nu există

Deci ca hidrocarbură numai *etanul* îndeplinește condiția impusă.

b) Substanțe oxigenate:



$$C_nH_{2k}O_z + \frac{2n+k-z}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + kH_2O$$

Scriind condițiile impuse avem:

$$2n + k - z = 7$$

$$12n + 2k + 16z < 100$$

— din inecuație se observă că $n \leqslant 5$ deoarece pentru valori mai mari masa moleculară va trece de 100

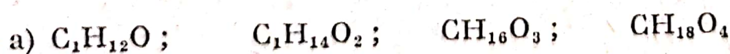
pentru $n = 1$ avem $\begin{cases} n = 1 \\ k = 6 \\ z = 1 \end{cases}$ $\begin{cases} n = 1 \\ k = 7 \\ z = 2 \end{cases}$ $\begin{cases} n = 1 \\ k = 8 \\ z = 3 \end{cases}$ $\begin{cases} n = 1 \\ k = 9 \\ z = 4 \end{cases}$

pentru $n = 2$ avem $\begin{cases} n = 2 \\ k = 4 \\ z = 1 \end{cases}$ $\begin{cases} n = 2 \\ k = 5 \\ z = 2 \end{cases}$ $\begin{cases} n = 2 \\ k = 6 \\ z = 3 \end{cases}$

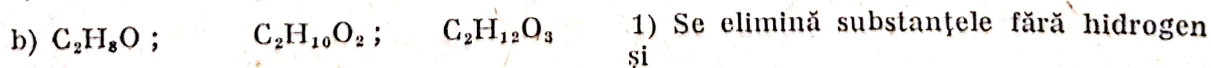
pentru $n = 3$ $\begin{cases} n = 3 \\ k = 2 \\ z = 1 \end{cases}$ $\begin{cases} n = 3 \\ k = 3 \\ z = 2 \end{cases}$ $\begin{cases} n = 3 \\ k = 4 \\ z = 3 \end{cases}$

pentru $n = 4$ $\begin{cases} n = 4 \\ k = 0 \\ z = 1 \end{cases}$ $\begin{cases} n = 4 \\ k = 1 \\ z = 2 \end{cases}$ $\begin{cases} n = 4 \\ k = 2 \\ z = 3 \end{cases}$ și $\begin{cases} n = 5 \\ k = 0 \\ z = 3 \end{cases}$

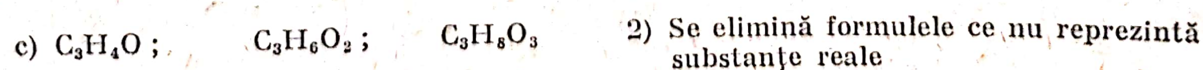
Formulele posibile sînt:



a) $C_1H_{12}O$; $C_1H_{14}O_2$; $CH_{16}O_3$; $CH_{18}O_4$



b) C_2H_8O ; $C_2H_{10}O_2$; $C_2H_{12}O_3$ 1) Se elimină substanțele fără hidrogen și

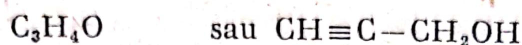


c) C_3H_4O ; $C_3H_6O_2$; $C_3H_8O_3$ 2) Se elimină formulele ce nu reprezintă substanțe reale

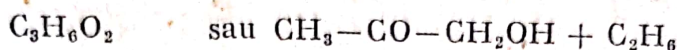
d) C_4O ; $C_4H_2O_2$; $C_4H_4O_3$ are $M = 100$ u.a.m.

e) C_5O_3

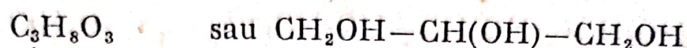
Substanțele care îndeplinesc condițiile impuse de problemă



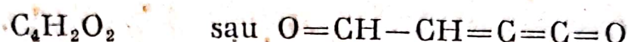
C_3H_4O sau $CH{\equiv}C{-}CH_2OH$



$C_3H_6O_2$ sau $CH_3{-}CO{-}CH_2OH + C_2H_6$



$C_3H_8O_3$ sau $CH_2OH{-}CH(OH){-}CH_2OH$



$C_4H_2O_2$ sau $O{=}CH{-}CH{=}C{=}C{=}O$

2. $$\text{nr. H} = \frac{14{,}28}{1} = 14{,}28 \quad : 7{,}14 = 2$$

$$\text{nr. C} = \frac{100 - 13{,}28}{12} = 7{,}14 \quad = 1$$

$$V_0 = \frac{pVT_0}{p \cdot t} = \frac{273 \cdot 940\ V}{300 \cdot 760} = 1{,}1255\ V$$

pentru 1 mol substanță

$$V_0 = 1{,}1255\,\frac{M}{\rho} \qquad 22{,}4 = 1{,}1255\,\frac{M}{\rho} \quad \text{deci } M = 42{,}59$$

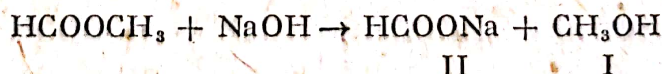
deci M poate fi 42 sau 43

$$n_1 = \frac{42}{14 + 2} = 3$$ hidrocarbura are formula C_3H_6 — propena

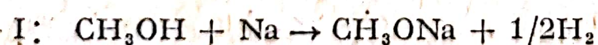
$H_2C{=}CH{-}CH_3$

$$n_2 = \frac{43}{14 + 2} \quad \text{fracționar}$$

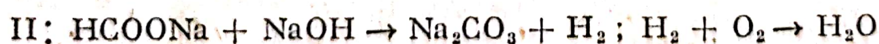
3. $HCOOCH_3$ — formiatul de metil



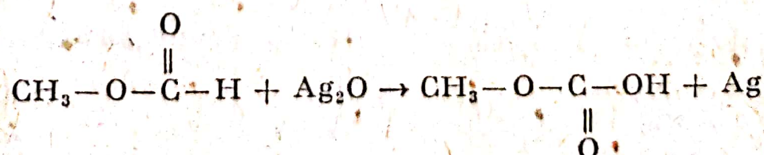
$$HCOOCH_3 + NaOH \rightarrow \underset{\text{II}}{HCOONa} + \underset{\text{I}}{CH_3OH}$$



I: $CH_3OH + Na \rightarrow CH_3ONa + 1/2H_2$



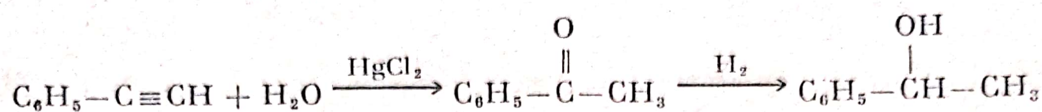
II: $HCOONa + NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2$; $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$



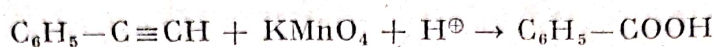
$$CH_3{-}O{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}H + Ag_2O \rightarrow CH_3{-}O{-}\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}OH + Ag$$

4. $C_6H_5-C\equiv CH$ fenilacetilena

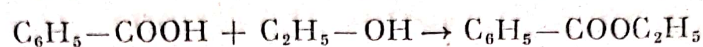
$$C_6H_5-C\equiv CH + Br_2 \rightarrow C_6H_5-CBr_2-CHBr_2$$



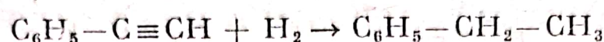
$$C_6H_5-C\equiv CH + H_2O \xrightarrow{HgCl_2} C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow{H_2} C_6H_5-\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}H-CH_3$$



$$C_6H_5-C\equiv CH + KMnO_4 + H^{\oplus} \rightarrow C_6H_5-COOH$$

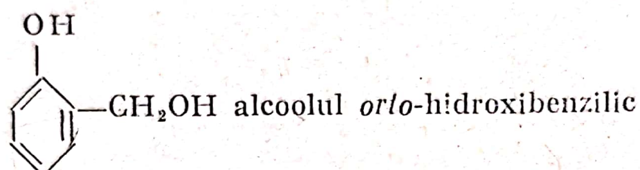


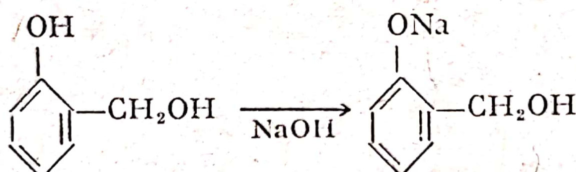
$$C_6H_5-COOH + C_2H_5-OH \rightarrow C_6H_5-COOC_2H_5$$

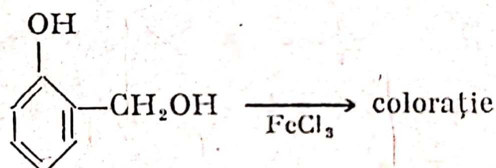


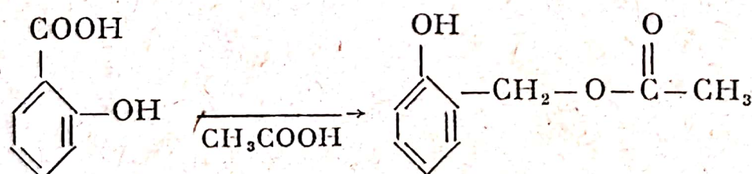
$$C_6H_5-C\equiv CH + H_2 \rightarrow C_6H_5-CH_2-CH_3$$

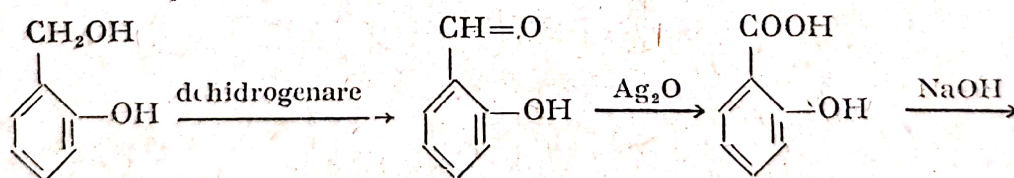
5. Combinația cerută este:

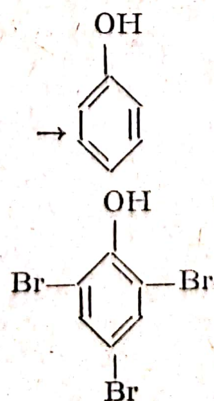












2,4,6-tribromfenol

6. Fie x = nr. de moli C_3H_7I

y = nr. de moli C_2H_5Br

$$m = 170x + 109y$$

$$m_{I_2} + m_{Br_2} = 127x + 80y \text{ deci } \frac{127x + 80y}{170x + 109y} = \frac{a}{100}$$

$a_{min.} = \frac{80y}{109y}$ 73,39 (în momentul cînd nu există iod în amestec sau $x = 0$)

$a_{max.} = \frac{127x}{170x} = 74,70$ (cînd nu există halogenul uşor (Br_2) în amestec sau $y = 0$)

$$\text{fie } \frac{170x}{170x + 109y} = \frac{p_1}{100} \text{ și } \frac{109y}{170x + 109y} = \frac{p_2}{100} \text{ deci: } p_1 + p_2 = 100$$

$$\frac{a}{100} = \frac{127x + 80y}{170x + 109y} = \frac{170x}{170x + 109y} - \frac{43x}{170x + 109y} + \frac{109y}{170x + 109y} -$$

$$-\frac{29y}{170x + 109y} = \frac{p_1}{100} + \frac{p_2}{100} - \frac{43}{170} \cdot \frac{p_1}{100} - \frac{29 \cdot 72}{109 \cdot 100} =$$

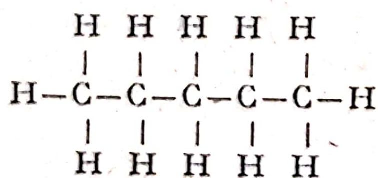
$$= p_1\left(\frac{1}{100} - \frac{43}{170 \cdot 100}\right) + p_2\left(\frac{1}{100} - \frac{29}{109 \cdot 100}\right)$$

deci $\frac{a}{100} = 0,0074716p_1 + 0,0073704p_2$ şi înlocuind

$$p_1 = \frac{a - 73,407}{0,01309}; \quad p_2 = \frac{74,716 - a}{0,01309} \quad \begin{matrix} p_1 = 100 - p_2 \\ p_2 = 100 - p_1 \end{matrix}$$

7. 6 hidrogeni legaţi de carbon secundar;

6 hidrogeni legaţi de carbon primar



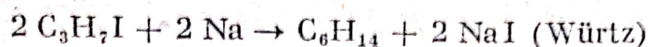
$$P\% \text{ derivat primar} = \frac{6 \times 1}{6 \times 1 + 6 \times 32} \times 100 = 3,03\% \rightarrow \text{1-brompentan}$$

$$P\% \text{ derivat secundar} = \frac{6 \times 32}{6 \times 1 + 6 \times 32} \times 100 = 96,96\% \text{ (2 și 3-brompentan)}$$

$$P\% \text{ derivat la carbonul } 3 = \frac{2 \times 32}{6 \times 1 + 6 \times 32} = 100 = 32,32\%$$

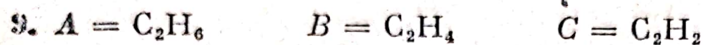
3-brompentan şi 64,64% 2-brompentan

8. Se folosește C_3H_7I în reacția:

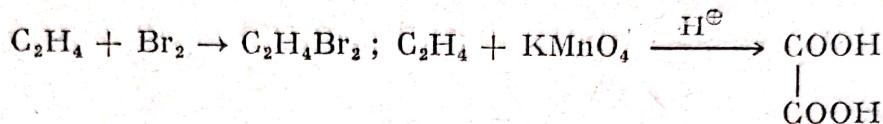


$$2\,C_3H_7I + 2\,Na \rightarrow C_6H_{14} + 2\,NaI \quad (\text{Würtz})$$

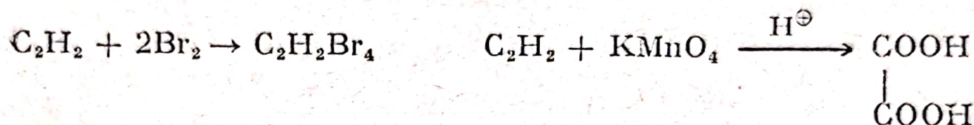
sau $C_6H_{13}I$ în reacția $C_6H_{13}I + HI \rightarrow C_6H_{14} + I_2$



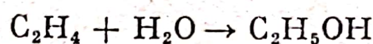
9. $A = C_2H_6$ $\quad B = C_2H_4$ $\quad C = C_2H_2$



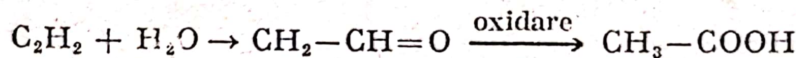
$$C_2H_4 + Br_2 \rightarrow C_2H_4Br_2\,;\quad C_2H_4 + KMnO_4 \xrightarrow{H^{\oplus}} \begin{array}{c} COOH \\ | \\ COOH \end{array}$$



$$C_2H_2 + 2Br_2 \rightarrow C_2H_2Br_4 \qquad C_2H_2 + KMnO_4 \xrightarrow{H^{\oplus}} \begin{array}{c} COOH \\ | \\ COOH \end{array}$$

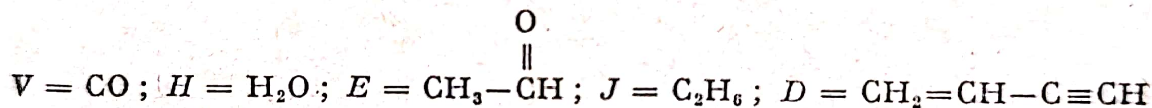


$$C_2H_4 + H_2O \rightarrow C_2H_5OH$$

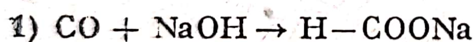


$$C_2H_2 + H_2O \rightarrow CH_2{-}CH{=}O \xrightarrow{\text{oxidare}} CH_3{-}COOH$$

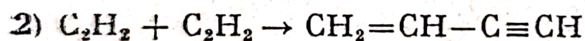
10. $A = C_2H_4$ $\quad B = C_2H_2$



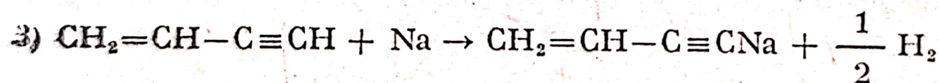
$$V = CO\,;\ H = H_2O\,;\ E = CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}H\,;\ J = C_2H_6\,;\ D = CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH$$



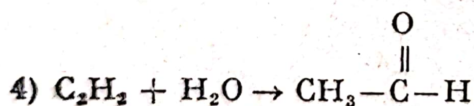
1) $CO + NaOH \rightarrow H{-}COONa$



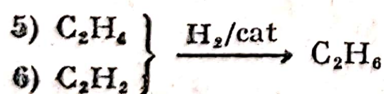
2) $C_2H_2 + C_2H_2 \rightarrow CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH$



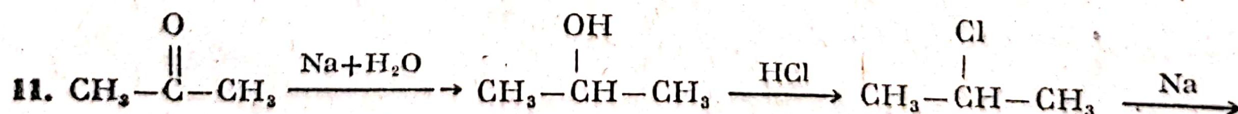
3) $CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH + Na \rightarrow CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CNa + \frac{1}{2}H_2$



4) $C_2H_2 + H_2O \rightarrow CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}H$

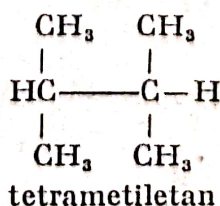


5) C_2H_4
6) C_2H_2 $\left.\begin{array}{l} \\ \end{array}\right\} \xrightarrow{H_2/cat} C_2H_6$



11. $CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}CH_3 \xrightarrow{Na+H_2O} CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C}H{-}CH_3 \xrightarrow{HCl} CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle Cl}{|}}{C}H{-}CH_3 \xrightarrow{Na}$

acetonă



$$\begin{array}{ccc} CH_3 & & CH_3 \\ | & & | \\ HC & \text{——} & C{-}H \\ | & & | \\ CH_3 & & CH_3 \end{array}$$

tetrametiletan

12. Putem forma un sistem, notind valorile de gaze cu x, y, z:

$$x = \text{vol. } C_2H_6; \qquad y = \text{vol. } C_2H_4; \qquad z = \text{vol. } C_2H_2$$

$$m_{C_2H_6} = \frac{30x}{22,4} \qquad m_{C_2H_4} = \frac{28y}{22,4} \qquad m_{C_2H_2} = \frac{26z}{22,4}$$

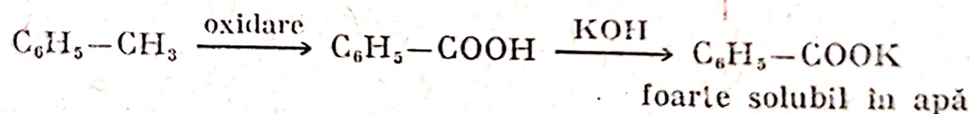
$$m \text{ gaze} = \frac{10}{22,4} \cdot 14,9 \cdot 2$$

$$\begin{cases} x + y + z = 10 \\ z = \dfrac{x}{2} \\ \dfrac{30x}{22,4} + \dfrac{28y}{22,4} + \dfrac{26z}{22,4} = \dfrac{10 \cdot 14,3 \cdot 2}{22,4} \end{cases}$$

de unde se obțin:

$$x = 6$$
$$y = 1$$
$$z = 3$$
$$V_{C_2H_6} = 6 \text{ dm}^3$$
$$V_{C_2H_4} = 1 \text{ dm}^3$$
$$V_{C_2H_2} = 3 \text{ dm}^3$$

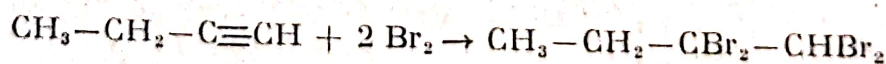
13. Se transformă toluenul în acid benzoic, care, pentru a fi mai solubil, este trecut în benzoat:

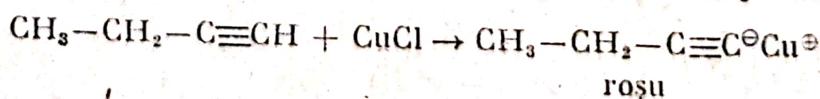


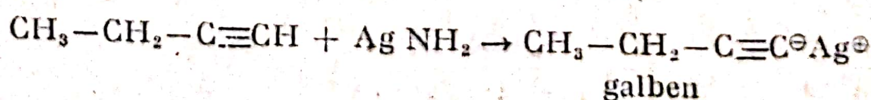
Benzenul rămîne deasupra stratului apos, de care se separă cu ajutorul unei pilnii de separare.

În soluția apoasă se introduce HCl care va forma acidul benzoic, care se depune cristalizat.

14. $CH_3-CH_2-C{\equiv}CH$
butină-1







15. nr. moli KOH $= \frac{600}{1000} \times 0{,}2 = 0{,}12$

$$\text{nr. moli HCl} = \frac{500}{1000} \times 0{,}1 = 0{,}05$$

Δ nr. moli $= 0{,}12 - 0{,}05 = 0{,}07$ moli KOH

deci nr. moli esteri $= 0{,}07$

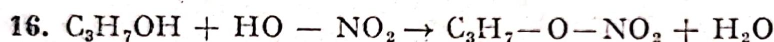
fie n = nr. de moli de benzoat

$$M_{\text{benzoat de metil}} = 136 \text{ u.a.m.}$$

$$M_{\text{salicilat de metil}} = 152 \text{ u.a.m.}$$

$$136x + 152(0{,}07 - x) = 10$$

$x = 0{,}04$ deci amestecul este format din 0,04 moli $C_6H_5-COOCH_3$
0,03 moli $C_6H_4(OH)-COOCH_3$



16. $C_3H_7OH + HO - NO_2 \rightarrow C_3H_7-O-NO_2 + H_2O$

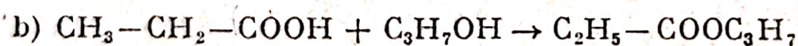
$$M_{\text{azotat de propil}} = 105 \text{ u.a.m.}$$

$$M \text{ ester } 2 = 105 \cdot \frac{100}{100 - 9{,}48} = 116$$

$$MC_nH_{2n+1}COOC_3H_7 = 116$$

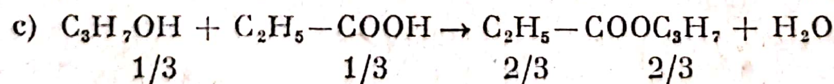
$n = 2$ esterul 2 $= C_2H_5-COOC_3H_7$
propionat de propil

acidul este CH_3-CH_2-COOH



b) $CH_3-CH_2-COOH + C_3H_7OH \rightarrow C_2H_5-COOC_3H_7$

$$m_{\text{ester}} = 1{,}1 \cdot \frac{66}{100} \cdot 116 = 84{,}216 \text{ g ester organic.}$$



c) $C_3H_7OH + C_2H_5-COOH \rightarrow C_2H_5-COOC_3H_7 + H_2O$
$\quad 1/3 \qquad\qquad 1/3 \qquad\qquad 2/3 \qquad\qquad 2/3$

nr. total de moli $1/3 + 1/3 + 2/3 + 2/3 = 2$.

$$K = \frac{\left(\frac{2}{3 \cdot 2}\right)^2}{\left(\frac{1}{3 \cdot 2}\right)^2} = \frac{\frac{1}{9}}{\frac{1}{36}} = \frac{1}{9} \cdot \frac{36}{1} = 4.$$

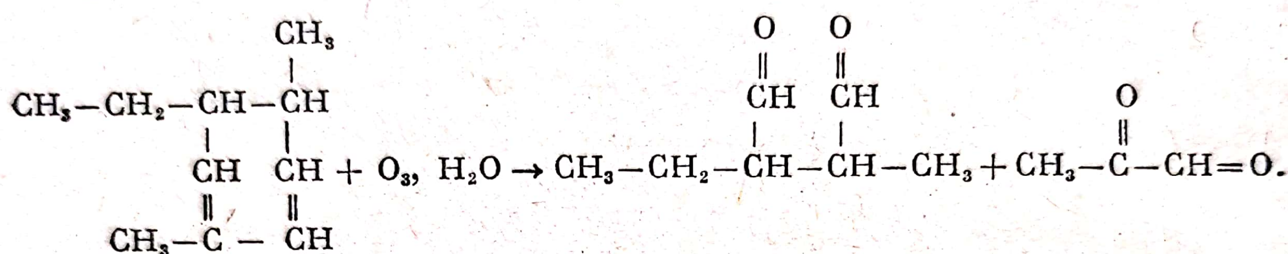
$$K_{\text{echilibru}} = 4.$$

17. a) $pH = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$ $\alpha = \frac{-K+\sqrt{K^2+4cK}}{2c} = 0{,}013$

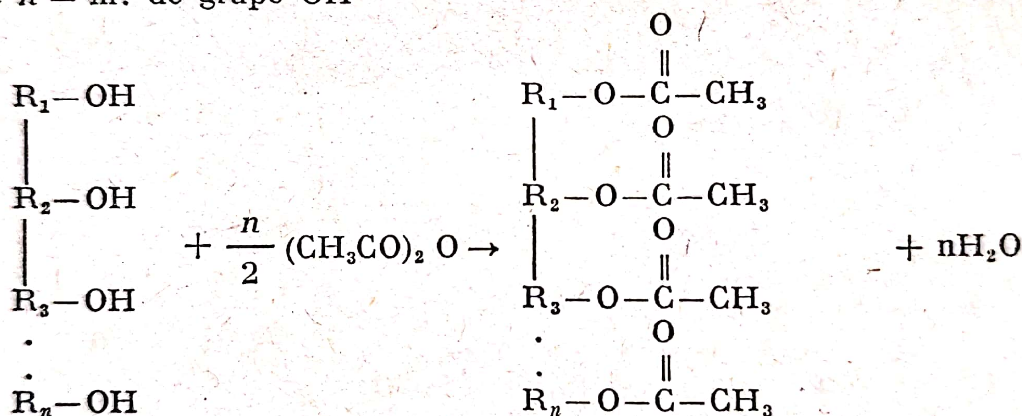
b) $pH = -\frac{1}{2}(\lg C + \lg K_a) = -\frac{1}{2}(-1 - 4{,}744) = 2{,}87$

c) $pH = -\lg K - \lg \frac{c_{acid}}{c_{sare}} = 4{,}744 + 0{,}6 = 4{,}14$

18. a) Hidrocarbura *A* este



19. a) Fie n = nr. de grupe OH

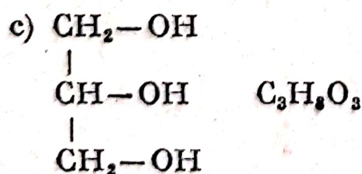


Creşterea este dată de $n(CH_3CO) - nH$

$$24n + 18n = 126 \qquad n = 3$$

b) $M = \frac{100 \cdot 126}{136{,}95} = 92$ u.a.m.

c)



$C_3H_8O_3$

d) $M_{hidrocarbură} = 38{,}9 \cdot 1{,}44 = 42$ u.a.m. C_3H_6 (propenă)

$$V_{teoretic} = \frac{920 \cdot 22{,}4}{92} = 224 \text{ l}$$

$$V_{practic} = \frac{224 \cdot 100}{80} = 280 \text{ l (c.n.)}.$$

$$V(10\ at, 27°C) = \frac{280 \cdot 1 \cdot 300}{273 \cdot 10} = 30,7\ l$$ propenă, sînt necesari, măsurați la 10 at și 27°C.

20. a) $m_c = 0,5935 \cdot \frac{12}{44} = 0,6186\ g$

$$P\%_C = \frac{0,16186}{0,1845} \times 100 = 87,73\%$$

$$m_{H_2} = 0,2020 \cdot \frac{2}{18} = 0,02244\ g$$

$$P\%\ H_2 = \frac{0,02244}{0,1845} \times 100 = 12,16\%$$

$$nr.\ C = \frac{82 \cdot 87,72}{100 \cdot 12} = 5,99 \simeq 6$$

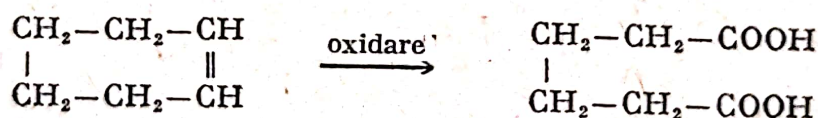
Compoziția substanțelor *A* și *B* fiind identică ea este: C_6H_{10}.

$$nr.\ H = \frac{82 \cdot 12,46}{100 \cdot 1} = 9,97 \simeq 10$$

b) $C_6H_{10} = C_nH_{2n-2}$ deci substanța *A* și substanța *B* pot fi:
— cicloalchene;
— diene;
— alchine.

c) Din calcule rezultă că substanța *A* adiționează de două ori mai puțin brom decît substanța *B*.

Dat fiind că din substanța *A* se obține prin oxidare acid adipic ea va avea formula:

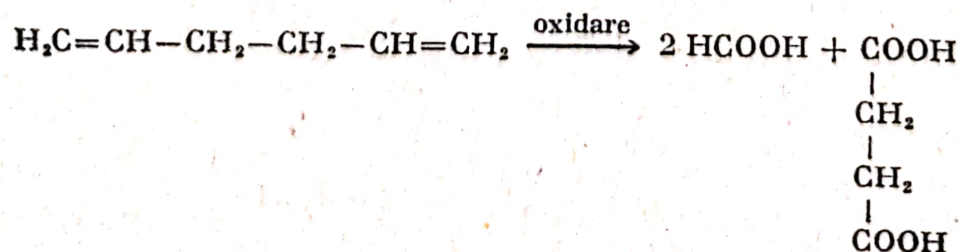


Deci *A* adiționează doar 1 mol de brom (cicloalchenă) și se transformă prin oxidare în acid adipic.

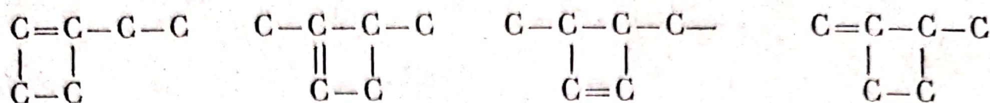
A — ciclohexena

B — adiționează doi moli de brom (deci este alchină sau dienă) iar prin oxidare formează acid succinic.

Formula posibilă este:



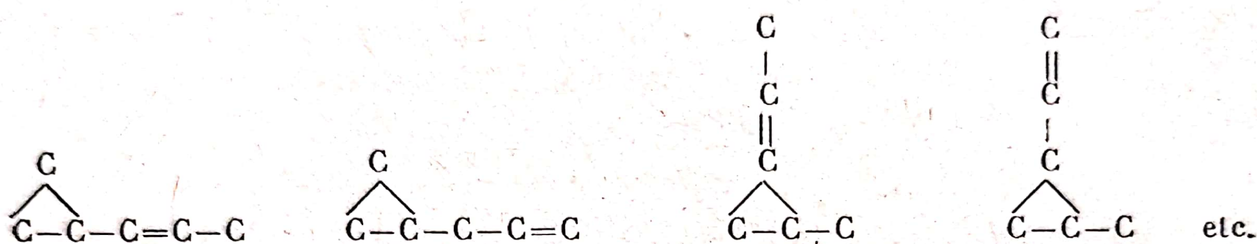
d) Cîţiva izomeri posibili ai acestei structuri sînt:



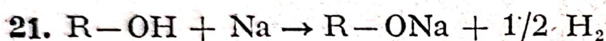
se poate schimba şi poziţia radicalului metil, obţinînd încă cîţiva izomeri:

C—C≡C—C—C—C   hexadienele 1,2; 1,3; 1,4; 1,5; 2,3; 2,4   hexine 1,2 şi 3

— derivaţii ciclopropanului:

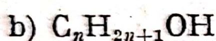


etc.



21. $R—OH + Na \rightarrow R—ONa + 1/2\ H_2$

a) $M = \dfrac{0{,}2677 \cdot 22\,400}{50 \cdot 2} = 60$ u.a.m.



b) $C_nH_{2n+1}OH$

$$12n + 2n + 1 + 17 = 60$$

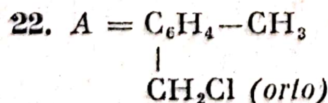
$$n = 3 \qquad C_3H_7—OH$$

c) Ştiind că există relaţia

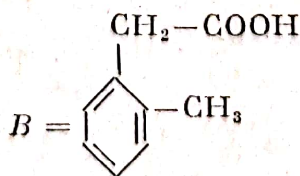
$$12n + 2n + 1 + 17 = M$$

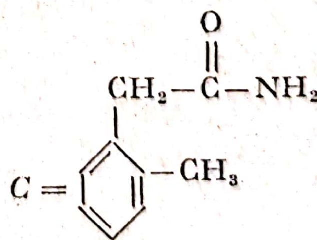
$$14n = M - 18$$

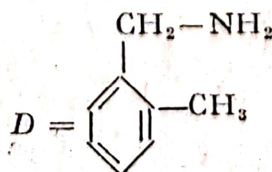
$$n = \frac{M - 18}{14}$$

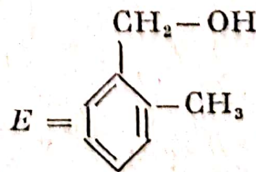
22. 

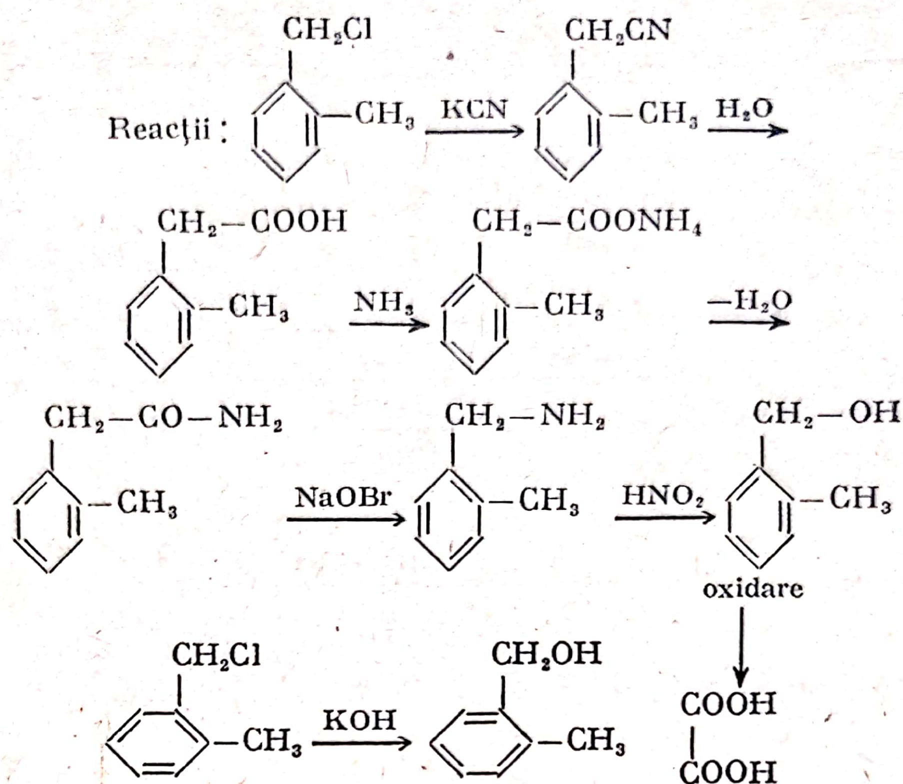
$A = C_6H_4—CH_3$ with CH_2Cl (*orto*)

$B =$ 

$C =$ 

$D =$ 

$E =$ 



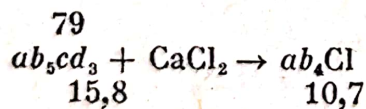
23. a) CH_5O_3N

$$P_C\% = \frac{12}{79} \times 100 = 15,18\%$$

$$P_H\% = \frac{5}{79} \times 100 = 6,32\%$$

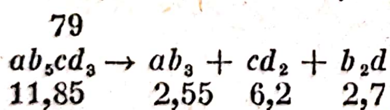
$$P_O\% = \frac{48}{79} \times 100 = 60,75\%$$

$$P_N\% = \frac{14}{79} \times 100 = 17,72\ \%$$



$$\overset{79}{\underset{15,8}{ab_5cd_3}} + CaCl_2 \rightarrow \underset{10,7}{ab_4Cl}$$

$M_{ab_4Cl} = 53,5$ u.a.m. NH_4Cl

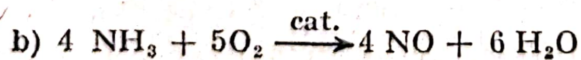


$$\overset{79}{\underset{11,85}{ab_5cd_3}} \rightarrow \underset{2,55}{ab_3} + \underset{6,2}{cd_2} + \underset{2,7}{b_2d}$$

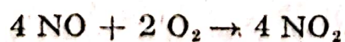
$M_{ab_3} = 17$ u.a.m.: NH_3

$M_{cd_2} = 44$ u.a.m.: CO_2

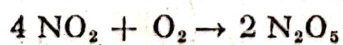
$M_{b_2d} = 18$ u.a.m.: H_2O



b) $4\ NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{cat.} 4\ NO + 6\ H_2O$



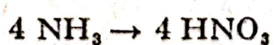
$4\ NO + 2\ O_2 \rightarrow 4\ NO_2$



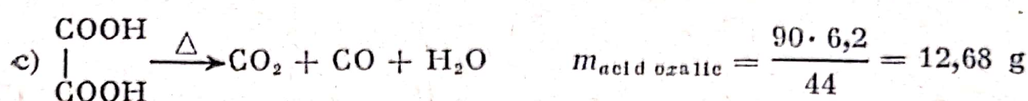
$4\ NO_2 + O_2 \rightarrow 2\ N_2O_5$

$$m_{HNO_3} = \frac{2,55 \cdot 4 \cdot 63}{4 \cdot 17} = 9,45\ g$$

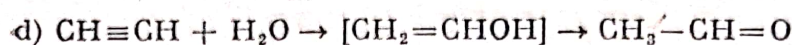
$2\ N_2O_5 + 2\ H_2O \rightarrow 4\ HNO_3$



$4\ NH_3 \rightarrow 4\ HNO_3$



c) $\begin{array}{l}COOH\\ |\\ COOH\end{array} \xrightarrow{\Delta} CO_2 + CO + H_2O \qquad m_{acid\ oxalic} = \frac{90 \cdot 6{,}2}{44} = 12{,}68$ g



d) $CH{\equiv}CH + H_2O \rightarrow [CH_2{=}CHOH] \rightarrow CH_3{-}CH{=}O$

$$m_{acetaldehidă} = \frac{44 - 2{,}7}{18} = 6{,}6 \text{ g}$$

24\. a) $\frac{CH_4}{C_2H_2} = \frac{23}{10}$

23 vol. CH_4 .... 33 vol tot
n vol. CH_4 .... 100 vol.

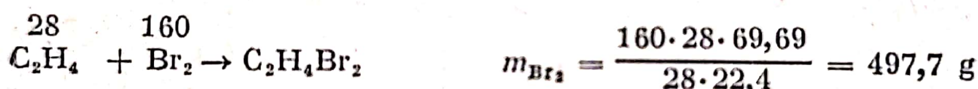
$$n = \frac{100 \times 23}{33} = 69{,}9\% \ CH_4$$

$$100 - x = 30{,}1\% \ C_2H_2$$

b) $\frac{p_0V_0}{T_0} = \frac{pV}{T} \qquad P = \frac{p_0V_0T}{T_0V} = \frac{1300 \cdot 230}{82 \cdot 273} = 3{,}08$ at

c) $V_{C_2H_4} = 230 \cdot \frac{10}{33} = 69{,}69$ l C_2H_4

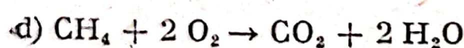
$$m_{C_2H_4} = \frac{69{,}69}{22{,}4} \cdot 28$$



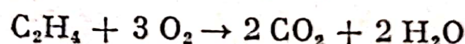
$\overset{28}{C_2H_4} + \overset{160}{Br_2} \rightarrow C_2H_4Br_2 \qquad m_{Br_2} = \frac{160 \cdot 28 \cdot 69{,}69}{28 \cdot 22{,}4} = 497{,}7$ g

$$28 \cdot \frac{69{,}69}{22{,}4}$$

$$V_{soluţie\ Br_2} = \frac{497{,}7}{8} = 62{,}215 \text{ l}$$



d) $CH_4 + 2\ O_2 \rightarrow CO_2 + 2\ H_2O$



$$C_2H_4 + 3\ O_2 \rightarrow 2\ CO_2 + 2\ H_2O$$

$$V_{O_2} = 2V_{CH_4} + 3V_{C_2H_4} = 230{,}6 + 209{,}07 = 529{,}6 \text{ l } O_2 \text{ necesari}$$

$$V_{aer} = 529{,}6 \cdot \frac{100}{21} = 2522{,}238 \text{ l}$$

$$V_{N_2} = 52{,}96 \cdot \frac{79}{21} = 1\,992{,}3 \text{ l } N_2$$

$$V_{CO_2} = V_{CH_4} + 2\ C_2H_4 = 160{,}3 + 2 \cdot 69{,}69 = 299{,}68 \text{ l } CO_2$$

$$V_{H_2O} = 2V_{CH_4} + 2V_{C_2H_4} = 320{,}6 + 2 \cdot 69{,}69 = 459{,}98\ 3 \text{ l } H_2O$$

După ardere se vor forma următoarele cantităţi de gaze: 1 992,3 l N_2; 299,68 l CO_2 459,98 l H_2O.

Compoziţia procentuală este uşor de stabilit.

25. a) O_2 ; CH_4 ; C_3H_8 ; N_2

$V_{CO_2} = 69 - 14 = 55 \text{ cm}^3$

Fie x = vol. CH_4 $\quad x + y = 49$

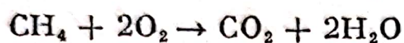
y = vol. C_3H_8 $\quad x + 3y = 55$

$x = 46$

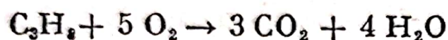
$y = 3$

$V_{N_2} = 14 - 13 = 1 \text{ cm}^3$

$V_{CH_4} + V_{C_3H_8} = 50 - 1 = 49$



$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$



$C_3H_8 + 5\,O_2 \rightarrow 3\,CO_2 + 4\,H_2O$

Compoziţia gazului

1 cm³ N_2	2% N_2
3 cm³ C_3H_8	6% C_3H_8
46 cm³ CH_4	92% CH_4

b) 1 m³ conţine 20 l N_2

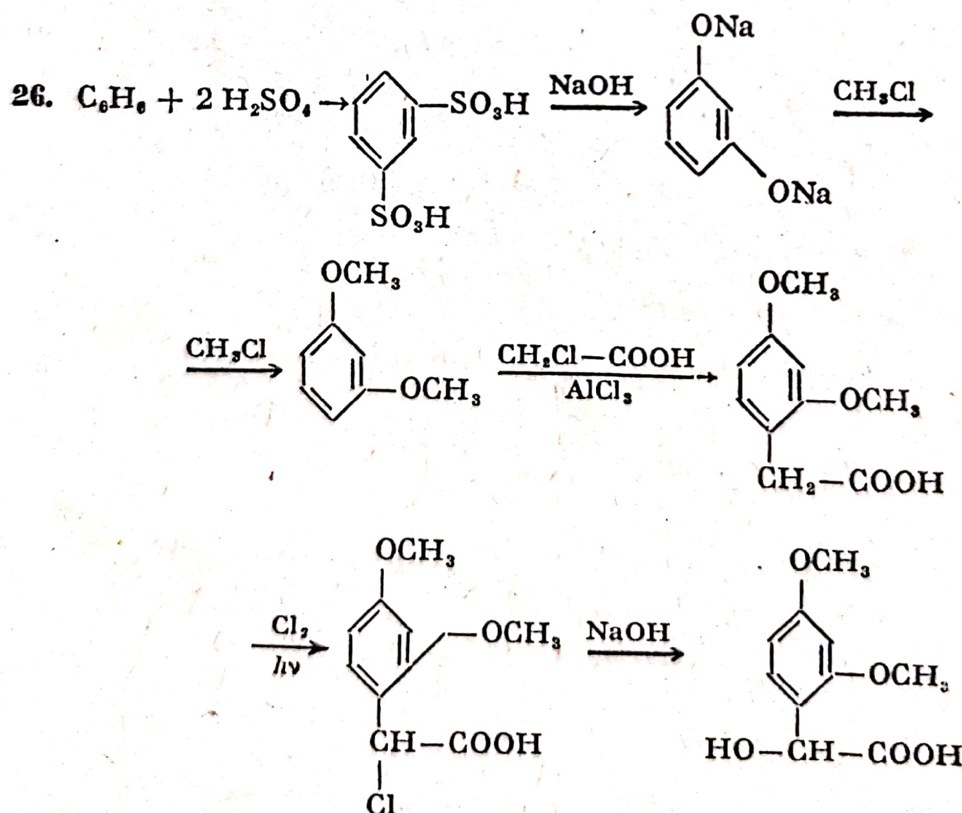
60 l C_3H_8

920 l CH_4

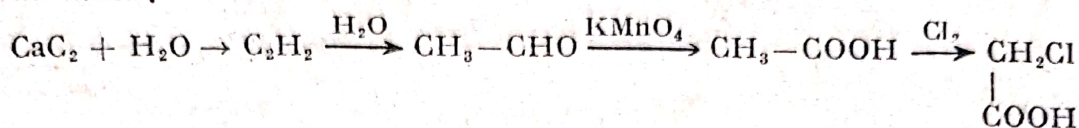
$$V_{O_2} = 5V_{C_3H_8} + 2V_{CH_4} = 5 \times 60 + 2 \times 920 = 2{,}140 \text{ m}^3 \; O_2$$

$$V_{aer} = 2\,140 \cdot \frac{100}{21} = 10\,190{,}476 \text{ l} = 10{,}190 \text{ m}^3 \text{ aer}$$

26.



CH_3Cl se poate obține astfel: $C_3Al_4 \xrightarrow{H_2O} CH_4 \xrightarrow[Cl_2]{} CH_3Cl$ iar $CH_2Cl-COOH$ din carbură de calciu:



$$CaC_2 + H_2O \rightarrow C_2H_2 \xrightarrow{H_2O} CH_3-CHO \xrightarrow{KMnO_4} CH_3-COOH \xrightarrow{Cl_2} \underset{\displaystyle COOH}{\overset{}{CH_2Cl}}$$

27. a) $M = 32 \times 2{,}75 = 88$ $\qquad m_c = \dfrac{88 \cdot 0{,}36}{12 \cdot 1{,}32} = 2$

$$m_x = \frac{1{,}32 \cdot 12}{44} = 0{,}36 \text{ g}$$

$(C_2H_4O)_n$

$$m_{H_2} = \frac{0{,}54 \cdot 2}{18} = 0{,}06 \qquad mr_n = \frac{88 \cdot 0{,}6}{1{,}32} = 4$$

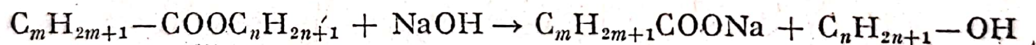
$$n = \frac{88}{16 + 4 + 24} = 2$$

$$m_{O_2} = 0{,}66 - 0{,}36 - 0{,}06 = 0{,}24 \text{ g} \quad \text{nr. O} = \frac{88 \cdot 0{,}24}{16 \cdot 1{,}32} = 1$$

Esterul are formula moleculară $C_4H_8O_2$.
Acidul este CH_3-COOH iar esterul are formula structurală $CH_3-COO-C_2H_5$.

b) $C_nH_{2n+1}OH + C_mH_{2m+1}COOH \rightarrow C_{m+n+1}H_{2\ (m+n+1)}\ O_2$

c) $M = 4{,}01 \times 28{,}9 = 116$ u.a.m.

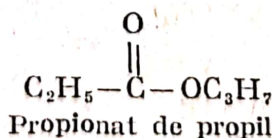


$$C_mH_{2m+1}-COOC_nH_{2n+1} + NaOH \rightarrow C_mH_{2m+1}COONa + C_nH_{2n+1}-OH$$

$$(m + n + 1)12 + 2(m + n + 1) + 32 = 116$$

$$12(m + 1) + 2m + 1 + 32 + 23 = \frac{24}{29} \cdot 116$$

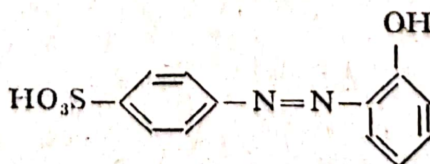
de unde se obține $m = 2$ esterul fiind
$n = 3$



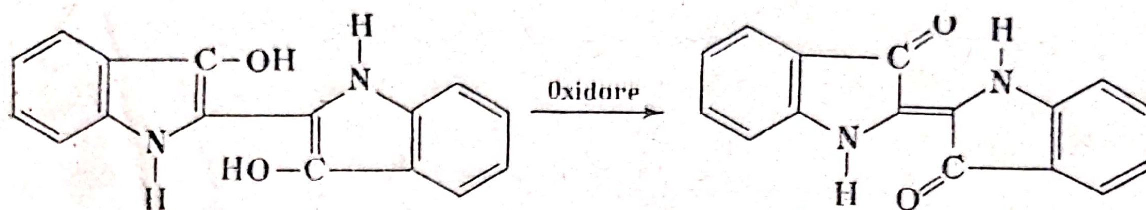
$$C_2H_5-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OC_3H_7$$

Propionat de propil

28. a) Prin formarea acestui compus crește considerabil posibilitatea delocalizării electronilor pe toată molecula, deci scade frecvența luminii absorbite, închizîndu-se în același timp culoarea:



b) Prin oxidare leucoindigoul trece în forma sa cetonică, cu posibilități mult mărite de delocalizare a electronilor, respectiv se extinde sistemul dublelor legături conjugate:

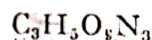


29. $CxHyO_2Na$

nr. moli $N_2 = \frac{6 \cdot 156,9}{7 \cdot 22,4} = 6$ moli N_2 = 12 atomi-gram → 3 atomi-gram într-un mol;

22,4 l H_2O → 10 moli HO = 20 atomi-gram-hidrogen → 5 atomi-gram-într-un mol.
269,1 l CO_2 → 12 moli CO_2 = 12 atomi gram carbon → 3 atomi gram într-un mol
22,4 l → 1 mol O_2 = 2 atomi gram + 10 atomi gram (apă) + 24 atomi gram (CO_2) =
= 36 atomi gram → 9 atomi gram într-un mol;

$v = 3$
$x = 3$
$y = 5$


$C_3H_5O_9N_3$

30. 11,2 l CCl_4 = 1/2 moli CCl_4 0,5 atomi gram C

$\frac{55,75}{36,5} = 1,52$ moli HCl → 1,5 atomi gram H

$$0,5 \frac{1}{0,25} = 2 \text{ atomi gram carbon}$$

$$1,5 \cdot \frac{1}{0,25} = 6 \text{ atomi gram de hidrogen}$$

ClO_2 — a) din $CCl_4 = \frac{55,75}{36,5}\, 11,2 = 17,10$ l Cl_2

b) din CCl_4 = 11,2 × 2 = 22,4 l Cl_2

c) Cl_2 nereacționat = 55,18 l

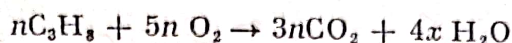
d) în SCl_2 = 100 − 55,18 − 22,4 − 17,10 = 5,32

$$\text{nr. moli } SCl_2 = \frac{5,32}{22,4} = 0,2375 \text{ moli}$$

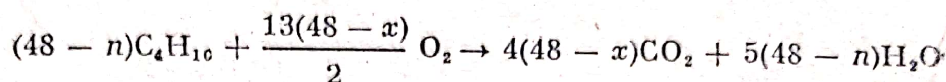
$$0,2375 \cdot \frac{1}{0,25} = 0,95 \approx 1$$

Compusul va avea formula C_2H_6S

31. a) fie n = vol $C_3H_8 \rightarrow$ vol $C_4H_{10} = 48 - n$



$$nC_3H_8 + 5n\,O_2 \rightarrow 3nCO_2 + 4x\,H_2O$$



$$(48 - n)C_4H_{10} + \frac{13(48 - x)}{2}\,O_2 \rightarrow 4(48 - x)CO_2 + 5(48 - n)H_2O$$

$$V_{O_2} = 500 \text{ l}$$

$$V_{N_2} = 500 \text{ l}$$

$$V_{\text{rezidual}}(20°C,\ 1\ \text{at}) = \frac{1792}{2} = 896 \text{ l } (CO_2 + O_2 + N_2)$$

$$V_{CO_2} = 3n + 4(48 - x)$$

$$V_{O_2} = 500 - 5n - \frac{13(48 - n)}{2}$$

$$V_{O_2} + V_{CO_2} = 896 - V_{N_2}$$

$$500 - 5n = \frac{13(48 - n)}{2} + 3n + 4(48 - n) = 896 - 500$$

care prin rezolvare conduce la $n = 32$ l C_3H_8

$$V_{CH_4} = 48 - 32 = 16 \text{ l } CH_4$$

Compoziţia procentuală a gazelor înainte de combustie:

$$p\%\ C_3H_8 = \frac{32}{48} \times 100 = 66{,}67\%$$

$$p\%\ CH_4 = \frac{12}{48} \times 100 = 33{,}33\%$$

b) $V_{CO_2} = 3 \cdot 32 + 4(48 - 32) = 160$ l

$$V_{O_2} = 500 - 5 \cdot 32 - \frac{13(48 - 32)}{2} = 236 \text{ l}$$

$V_{N_2} = 500$ l

Compoziţia gazelor după ardere:

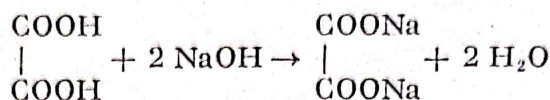
$$p\%\ CO_2 = \frac{160}{896} \times 100 = 17{,}85\%$$

$$p\%\ O_2 = \frac{236}{896} \times 100 = 26{,}33\%$$

$$p\%\ N_2 = \frac{500}{896} \times 100 = 55{,}8\%$$

32. Acidul organic dicarboxilic cu masa moleculară 90 este acidul oxalic HOOC—COOH.

În prezența fenolftaleinei titrarea are loc complet:



$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2\,NaOH \rightarrow \begin{matrix} COONa \\ | \\ COONa \end{matrix} + 2\,H_2O$$

$$m_{NaOH} = \frac{19{,}97 \times 0{,}1 \times 40}{1000}\ g$$

$$m_{acid\ pur} = \frac{19{,}97 \cdot 4}{1000} \cdot \frac{90}{2 \cdot 40} = \frac{1000}{25} = 3{,}5946\ g\ \text{acid oxalic anhidru}$$

$$\text{nr. moli acid} = \frac{3{,}5946}{90} = 0{,}03994\ \text{moli}$$

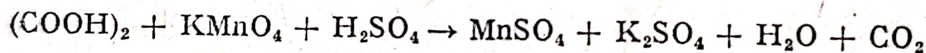
$$m_{apă} = 5{,}032 - 3{,}5946 = 1{,}4374\ g$$

$$\text{nr. moli apă} = \frac{1{,}4374}{18} = 0{,}0798555$$

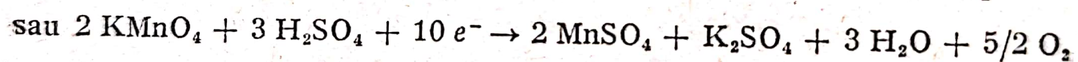
$$\text{raportul molar}\ \frac{H_2O}{(COOH)_2} = \frac{0{,}0798555}{0{,}03994} = 1{,}9993865 \simeq 2$$

33. Acidul cristalizează cu două molecule de apă

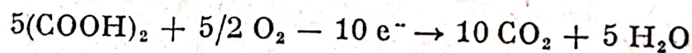
Reacția ce are loc poate fi scrisă:



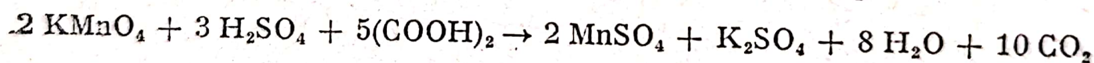
$$(COOH)_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O + CO_2$$



sau $2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 + 10\,e^- \rightarrow 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 3\,H_2O + 5/2\,O_2$



$$5(COOH)_2 + 5/2\,O_2 - 10\,e^- \rightarrow 10\,CO_2 + 5\,H_2O$$



$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 + 5(COOH)_2 \rightarrow 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 8\,H_2O + 10\,CO_2$$

$$m_{acid\ oxalic} = \frac{15{,}4 \cdot 158 \cdot 0{,}05}{1000} \cdot \frac{5 \cdot 90}{2 \cdot 158} = 0{,}17325\ g$$

$$\rho_{sol} = \frac{m}{v} = \frac{10{,}42}{10} = 1{,}042$$

Deci:

2·1,042 g sol .... 0,17325 g acid oxalic

(2·1,042 — 0,17325)g apă .... 0,17325 g acid oxalic

100 g apă .... m g acid oxalic

$$M_{acid\ dizolvat} = \frac{100 \cdot 0{,}17325}{1{,}91075} = 9{,}06712\ g$$

de 100 g apă

b) fie x = masa de acid oxalic cristalizat din soluție

$$m_{\text{acid dizolvat}} = \frac{(10 - x)\cdot 90}{126}$$

$$m_{\text{apă de cristalizare}} = \frac{(10 - x)36}{126}$$

$$m_{\text{apă totală}} = 50 + \frac{(10 - x)36}{126}$$

deci se poate alcătui regula de 3 simplă:
100 g apă dizolvată 9,06712 g acid oxalic pur (vezi pct. a)

$$50 + \frac{36(10 - x)}{126} \quad \ldots\ldots\ldots \quad \frac{(10 - x)90}{126}$$

$$\text{sau } \frac{(10 - x)}{126}\cdot 100 = 9{,}06712\left[50 + \frac{36(10 - x)}{126}\right]$$

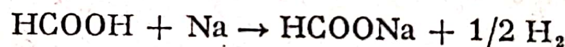
care prin rezolvare conduce la valoarea lui x.

$x = 3{,}416878$ g de acid oxalic rămas nesolubilizat

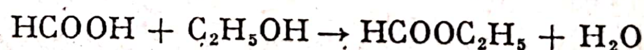
34. Poate fi un alcool sau un acid deoarece reacționează în stare pură cu sodiul. Poate fi doar un acid deoarece se esterifică;

— singurii acizi cu caracter reducător sînt acizii formic și oxalic, dar acidul oxalic nu corespunde deoarece monoesterul acestuia cu alcoolul etilic are patru atomi de carbon.

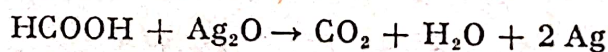
Deci compusul cerut este acidul formic:



$$HCOOH + Na \rightarrow HCOONa + 1/2\ H_2$$



$$HCOOH + C_2H_5OH \rightarrow HCOOC_2H_5 + H_2O$$



$$HCOOH + Ag_2O \rightarrow CO_2 + H_2O + 2\ Ag$$

35. *A*: nr. C $= \frac{41{,}6}{12} = 3{,}466$ 6 C_6H_5BrO

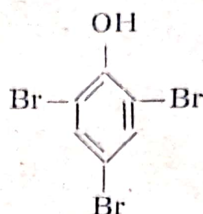
nr. H $= \frac{2{,}9}{1} = 2{,}9$ 5

nr. Br $= \frac{46{,}2}{80} = 0{,}577$ 1   p-bromfenol

nr. O $= \frac{9{,}3}{16} = 0{,}581$ 1

B: nr. C $= \frac{21{,}8}{12} = 1{,}8$ 6 $C_6H_3Br_3O$

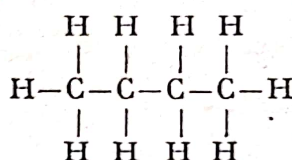
$$nr.\ H = \frac{0,9}{1} = 0,9 \qquad 3$$



$$nr.\ Br = \frac{72,5}{80} = 0,9 \qquad 3 \qquad Br.$$

$$nr.\ O = \frac{4,8}{10} = 0,3 \qquad 1 \qquad \text{2, 4,6-tribromfenol}$$

36.

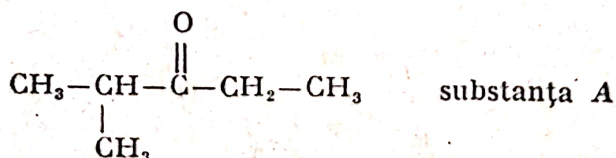


vor exista 6 atomi de hidrogen legați de carbon primar și 4 atomi de hidrogen legați de carbon secundar, deci:

$$\text{1-clorbutan} = \frac{6 \times 1}{6 \times 1 + 4 \times 3,25} \times 100 = \frac{600}{19} = 31,57\%$$

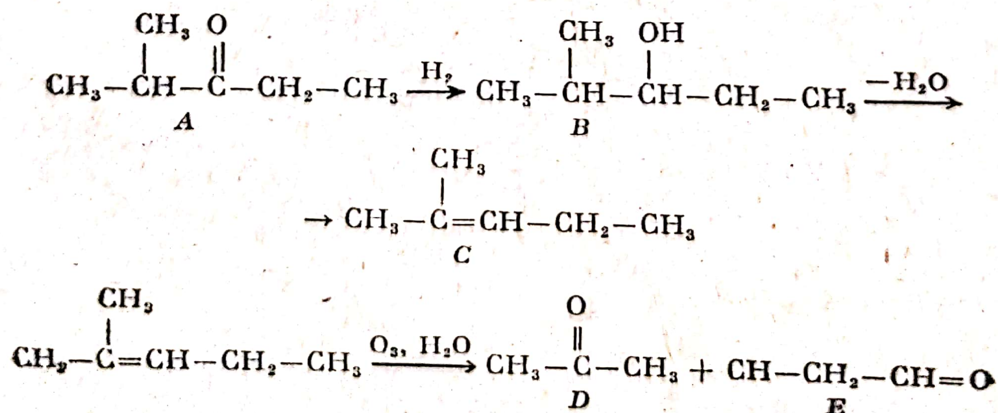
$$\text{2-clorbutan} = \frac{4 \times 3,25}{6 \times 1 + 4 \times 3,25} \times 100 = 68,4211\%.$$

37. Compusul este o cetonă; cu NH_2OH se formează oximă; reacția Fehling negativă. Neformîndu-se CHI_3 în reacția cu I_2 + NaOH înseamnă că nu există grupă CH_3 în α. Singura cetonă ce corespunde acestor exigențe este:



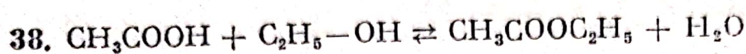
substanța *A*

Reacțiile menționate în problemă sînt:



D — cetonă cu radical metil în poziția α, reacția iodoformului pozitivă;

— nu reacționează cu reactivul Fehling, deci nu este aldehidă.



38. $CH_3COOH + C_2H_5{-}OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$

$$K = \frac{[CH\ COOC_2H_5]\ [H_2O]}{[CH_3COOH]\ [C_2H_5OH]} = \frac{2/3 \cdot 2/3}{1/3 \cdot 1/3} = 4$$

fie x = creșterea (în moli) a acetatului de etil

$$K = \frac{\left(\frac{2}{3} + x\right)\left(\frac{2}{3} + x\right)}{\left(\frac{1}{3} - x\right)\left(\frac{1}{3} - x\right)} = 4$$

$$K = \frac{(2 + 3x)^2}{(1 - 3x)\ (4 - 3x)} = 4 \qquad \frac{4 + 9x^2 + 12x}{4 - 12x - 3x + 9x^2} = 4$$

ceea ce se reduce la

$$9x^2 - 24x + 4 = 0$$

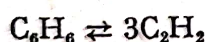
$$x_{1,2} = \frac{12 \pm \sqrt{108}}{9}$$

$$x_1 = 2{,}48 \text{ — imposibil, } x > 1$$

$$x_2 = 0{,}178 \text{ moli}$$

deci adăugînd 1 mol de alcool se vor forma încă 0,178 moli de ester.

39. Fie α fracțiunea de disociere a benzenului



$C_6H_6 \rightleftharpoons 3C_2H_2$ numărul total de moli $= 3\alpha + 1 - \alpha =$

$1 - \alpha$ 3α $= 1 + 2\alpha$

$3\alpha = 1 - \alpha$ $\alpha = 0{,}25$

deci gradul de disociere este de 25%.

$$K = \frac{[C_2H_2]^3}{[C_6H_6]} = \frac{\left[\frac{\text{nr. moli } C_2H_2}{\text{volum}}\right]^3}{\left[\frac{\text{nr. moli } C_6H_6}{\text{volum}}\right]} \frac{(\text{nr. moli } C_2H_2)^3}{\text{volum}^3} \frac{1}{\text{nr. moli } C_6H_6}$$

Dar în problemă s-a pus condiția ca nr. moli C_2H_2 = nr. moli C_6H_6 astfel că expresia constantei de echilibru devine:

$$K = \frac{(\text{nr. moli } C_2H_2)^2}{(\text{volum})^2} = \frac{(\text{nr. moli } C_2H_2)^2}{(\text{nr. total de moli})^2\ \text{volum molar}^2}$$

considerînd că am pornit de la 1 mol benzen avem:

$$K = \frac{0,75^2}{1,5^2 V_m^2} = \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{V_m^2}$$

Dar volumul molar își schimbă valoarea în condițiile date astfel:

$$\frac{V_0 p_0}{T_0} = \frac{V_m p}{T} \qquad V_m = \frac{V_0 p_0 T}{p T_0} = \frac{22,4 \cdot 1 \cdot (273 + 1507)}{2 \cdot 273}$$

Deci constanta de echilibru a reacției va avea valoarea:

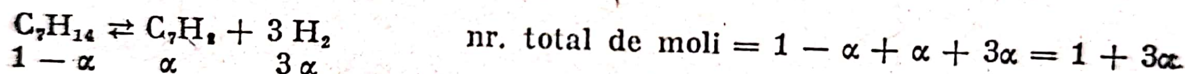
$$K = \frac{1}{4} \cdot \frac{2^2 \cdot 273^2}{22,4^2 (273 + 1507)^2} = \frac{74\,529}{501,76 \cdot 3\,168\,400} = 0,0000468$$

sau:

$$K_c = \frac{[C_2H_2]^3}{[C_6H_6]} = 4,68 \cdot 10^{-5}$$

$$K_c = 4,68 \cdot 10^{-5}$$

40. Fie α procentul molar de C_7H_{14} descompus:



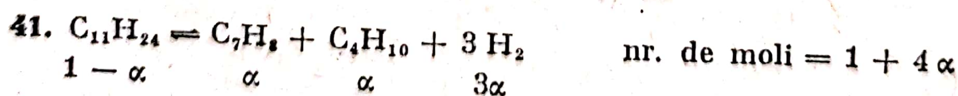
$$\underset{1-\alpha}{C_7H_{14}} \rightleftarrows \underset{\alpha}{C_7H_8} + \underset{3\alpha}{3\,H_2} \qquad \text{nr. total de moli} = 1 - \alpha + \alpha + 3\alpha = 1 + 3\alpha$$

$$\frac{V_{H2}}{V_{tot}} = \frac{3\alpha}{1 + 3\alpha} = 0,73 \text{ de unde extragem } \alpha = 0,9$$

$$K = \frac{\left(\frac{3\alpha}{V}\right)^2 \cdot \frac{\alpha}{V}}{\frac{1-\alpha}{V}} = \frac{2,7^3}{V^3} \cdot \frac{0,9}{0,1} = 400$$

$$V^3 = \frac{2,73^3 \cdot 9}{400} = 0,4428 \rightarrow V = 0,7622 \text{ l (pentru 1 mol } C_7H_{14})$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{98}{0,7622} = 128,6 \text{ g/l}$$



41. $$\underset{1-\alpha}{C_{11}H_{24}} \rightleftharpoons \underset{\alpha}{C_7H_8} + \underset{\alpha}{C_4H_{10}} + \underset{3\alpha}{3\,H_2} \qquad \text{nr. de moli} = 1 + 4\alpha$$

Considerăm pt. un mol de $C_{11}H_{24}$ (undecan)

$$\frac{3\alpha}{1 + 4\alpha} \cdot \frac{1 + 4\alpha}{1 - \alpha} = \frac{3}{4} \qquad \frac{3\alpha}{1 - \alpha} = \frac{3}{4} \; \alpha = 0,2$$

$$K = \frac{\left(\frac{3\alpha}{V}\right)^3 \cdot \left(\frac{\alpha}{V}\right)^2}{\frac{1-\alpha}{V}} = \frac{27 \cdot \alpha^5}{V^4(1-\alpha)} = \frac{27 \cdot 0{,}2^5}{0{,}64^4 \cdot 0{,}8} = 0{,}064373 \text{ mol/l}$$

dacă 2,81 mol ....1 l $K = 0{,}064373$ mol/l
$1 + 4\alpha = 1 + 0{,}8$ mol ....n l

$$x = \frac{1{,}8}{2{,}8} = 0{,}64 \ V$$

42. $K = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}$ (legea lui Ostwald)

şi neglijînd pe α deoarece $\alpha \ll 1$ avem $\alpha^2 c = K$ sau $\alpha = \sqrt{\frac{k}{c}}$

$$\alpha_1 = \sqrt{\frac{k}{c_1}}; \ \alpha_2 = \sqrt{\frac{k}{c^2}} \Rightarrow \frac{\alpha^2}{\alpha_1} = \sqrt{\frac{k \cdot c_1}{c_2 \cdot k}} = \sqrt{\frac{c_1}{c_2}} = \sqrt{10} = 3{,}16.$$

gradul de disociere creşte de 3,16 ori.

43. $M = 5{,}207 \times 29 = 151$ u.a.m.

Se observă că substanţa nu poate conţine decît 1 atom de brom deoarece $A_{Br} = 80 \Rightarrow 2\,A_{Br} = 160 > 151$, de unde rezultă masa moleculară a radicalului:

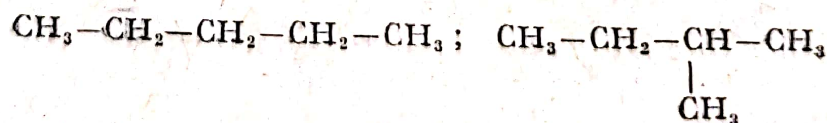
$$M = 151 - 80 = 71 \text{ u.a.m.}$$

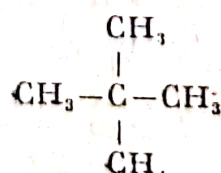
Derivaţii monohalogenaţi nu se pot obţine decît prin substituţie (în cazul alcanilor) sau adiţie de hidracid la legăturile multiple. Deoarece în problemă se spune că agentul de bromurare este chiar bromul înseamnă că este vorba de un alcan, al cărui radical are formula generală C_nH_{2n+1}.

$$MC_nH_{2n+1} = 71 \ ; \ 12n + 2n + 1 = 71 \ ; \ 14n = 70$$

$$n = \frac{70}{14} = 5 \qquad C_5H_{11}Br$$

Formula de structură a hidrocarburii va fi una din formulele izomerilor pentanului: C_5H_{12}





44. Compoziţia lui *A* :

$$\text{nr. C} = \frac{41,38}{12} = 3,448 \quad 1 \quad (CHO)_n$$

$$\text{nr. H} = 3,45 = 3,45 \quad 1$$

$$\text{nr. O} = \frac{55,17}{16} = 3,448 \quad 1$$

A conţine legături multiple:
poate fi: acid + alcool → ester
alcool + alcool → eter
aldehidă + alcool → acetal
cetonă + alcool → cetal

Compoziţia lui *B* :

$$\text{nr. C} = \frac{55,81}{12} = 4,650 \quad 2 \quad (C_2H_3O)_k$$

$$\text{nr. H} = 6,97 = 6,97 \quad 3$$

$$\text{nr. O} = \frac{37,22}{16} = 2,32 \quad 1$$

B poate fi: — ester
— eter
— acetal
— cetal

Compoziţia lui *D*.

$$\text{nr. C} = \frac{35,82}{12} = 2,985 \quad 1 \quad 4$$

$$\text{nr. H} = \frac{4,48}{1} = 4,48 \quad 1,5 \quad 6$$

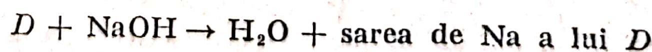
$$\text{nr. O} = \frac{59,7}{16} = 3,7 \quad 1,25 \quad 5$$

$(C_4H_6O_5)_k$ *D* conţine funcţiunea:
alcool şi poate fi:
— alcool acid (hidroxiacid)
— dialcool
— aldol
— alcool-cetonă

dar singurul care reacţionează cu NaOH este hidroxiacidul

Deci *D* este hidroxiacid

$$\quad M \qquad n40$$



$$D + NaOH \rightarrow H_2O + \text{sarea de Na a lui } D$$

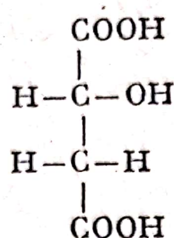
$$2,68 \quad \frac{20 \cdot 2 \cdot 40}{1\,000}$$

$$M = \frac{2,68 \cdot 40 \cdot n \cdot 1\,000}{20 \cdot 2 \cdot 40} = 67n$$ unde n este nr. de grupări COOH ale hidroxiacidului

$$M = p(C_4H_6O_5) = 134p = 67n \quad \text{deci} \quad p = 1 n = 2$$

D fiind un diacid alcool, cu formula $C_4H_6O_5$

Formula $C_4H_6O_5$, ce satisface exigenţele impuse este:



D = acid malic

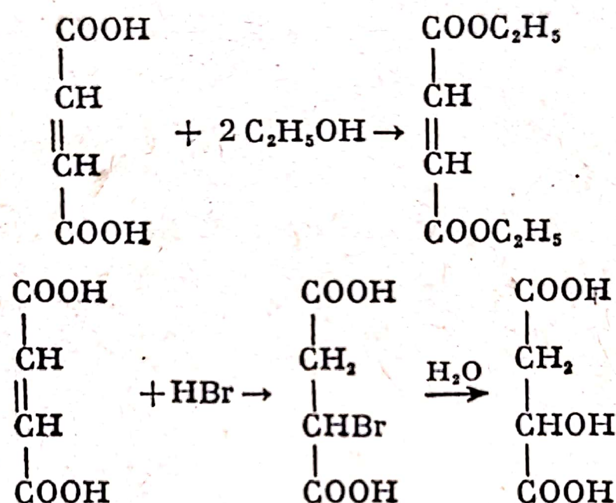
C = acid 2-bromsuccinic

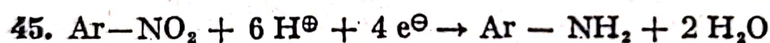
B = succinat de dietil

A = acid maleic (fumaric)

Acid malic

Reacţiile descrise de problemă sînt:





45. $Ar-NO_2 + 6\,H^{\oplus} + 4\,e^{\ominus} \rightarrow Ar-NH_2 + 2\,H_2O$

fie n = numărul grupărilor NO_2

m = numărul grupărilor OH

$$E = \frac{M}{\text{nr. } e^{\ominus}} = \frac{M}{6n} \quad \text{nr. ech. gram} = \frac{4\,350 \cdot 80}{100 \cdot 96\,500} = 0{,}036$$

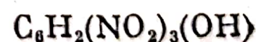
$$(1) \text{ dar } \frac{M}{(m+2n)16} = \frac{100}{49} \qquad \text{Ech. gram} = \frac{0{,}458}{0{,}036} = 12{,}7 \text{ val.}$$

$$(2)\ M = 6nE = 6 \cdot 12{,}7 \cdot n = 76{,}2\ n$$

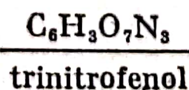
$$(3)\ M = 12 \cdot 6 + 17m + 48n + 6 - m - n = 16m + 47n + 78$$

Deci din cele trei ecuaţii deducem m, n şi M

$M = 76{,}2n$ $\qquad m = 1$

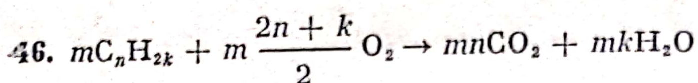
$M = 16m + 47n + 78$ $\qquad n = 3$ $\qquad$  $C_6H_2(NO_2)_3(OH)$

$$M = \frac{1\,600(m+2n)}{49} \qquad M = 229 \text{ u.a.m.}$$



$C_6H_3O_7N_3$

trinitrofenol



$$46.\ mC_nH_{2k} + m\frac{2n+k}{2}O_2 \rightarrow mnCO_2 + mkH_2O$$

$$V_0 = \frac{VT_0}{T} = \frac{273}{406,5} = 0,672\ l$$

$$\text{nr. moli } H_2O = \frac{0,162}{18} = 0,009$$

$$\text{nr. total de moli} = \frac{0,67}{22,4} = 0,03$$

$$V_{H_2O} = 0,009 \cdot 22,4 = 0,2016\ dm^3$$

$$V_1 = V_{C_nH_{2k}} + 2V_{O_2} = 22,4[m + (2n+k)m] = m(1+k+2n)22,4$$

$$V_2 = V_{CO_2} + V_{O_2} + V_{H_2}O = 22,4\left[mn + mk + \left(\frac{2n+k}{2}\right)m\right] = m\left(\frac{4r+3k}{2}\right)22,4$$

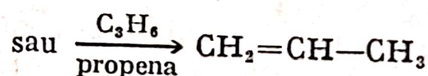
Se pot forma trei ecuații în m, n, k:

$$m \cdot k = 0,009$$

$$m(2n+k+1) = 0,03$$

$$22,4\ m\left(\frac{4n+3k}{2}\right) = \frac{105}{100} \cdot 0,672$$

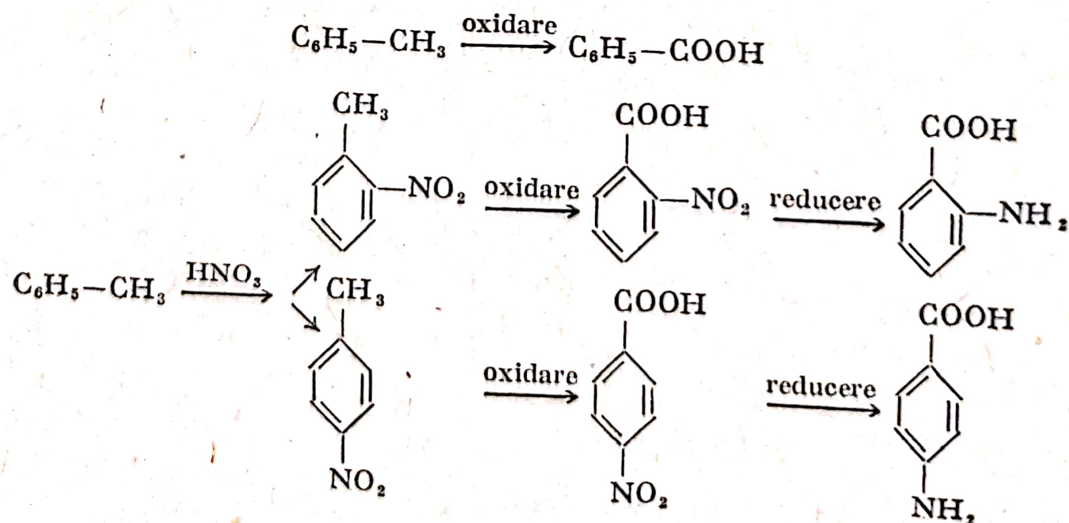
Care prin rezolvare conduc la: $m = 3$
$k = 3$

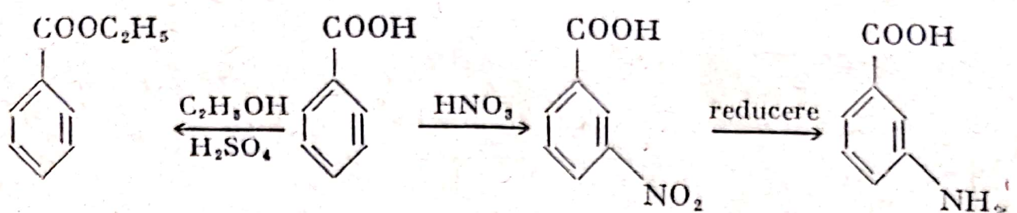


$$\text{sau} \xrightarrow[\text{propena}]{C_3H_6} CH_2{=}CH{-}CH_3$$

$$47.\ C_6H_6 \xrightarrow[CH_3X]{AlCl_3} C_6H_5{-}CH_3$$

$$C_6H_5{-}CH_3 \xrightarrow{\text{oxidare}} C_6H_5{-}COOH$$

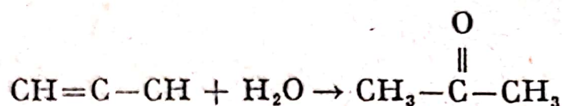




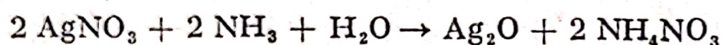
48. $CH \equiv CH$ $\quad$ $CH \equiv C-CH_3$

a) Acetilena $\quad$ Propina

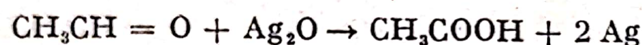
b) $CH \equiv CH + H_2O \rightarrow CH_3-CH=O$



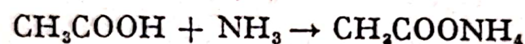
$$CH=C-CH + H_2O \rightarrow CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3$$



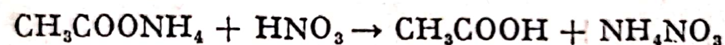
$$2\ AgNO_3 + 2\ NH_3 + H_2O \rightarrow Ag_2O + 2\ NH_4NO_3$$



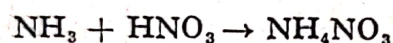
$$CH_3CH = O + Ag_2O \rightarrow CH_3COOH + 2\ Ag$$



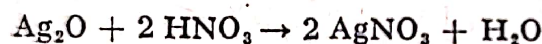
$$CH_3COOH + NH_3 \rightarrow CH_3COONH_4$$



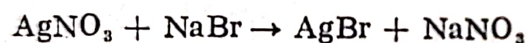
$$CH_3COONH_4 + HNO_3 \rightarrow CH_3COOH + NH_4NO_3$$



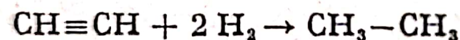
$$NH_3 + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3$$



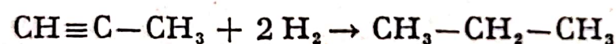
$$Ag_2O + 2\ HNO_3 \rightarrow 2\ AgNO_3 + H_2O$$



$$AgNO_3 + NaBr \rightarrow AgBr + NaNO_3$$



$$CH \equiv CH + 2\ H_2 \rightarrow CH_3-CH_3$$



$$CH \equiv C-CH_3 + 2\ H_2 \rightarrow CH_3-CH_2-CH_3$$

c) $mAg = \dfrac{70 \cdot 108}{1\,000} = 7{,}56$ g

$\Delta m\ Ag = 7{,}56 - 5{,}4 = 2{,}16$ g

$m'Ag = \dfrac{9{,}4 \cdot 108}{108 + 80} = 5{,}4$ g

$V_1 CH \equiv CH = \dfrac{2{,}16 \cdot 22{,}4}{2 \cdot 108} = 0{,}224$ l

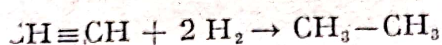
V total reacţionat $CH \equiv CH = \dfrac{0{,}224 \cdot 350}{10} = 7{,}84\ dm^3$

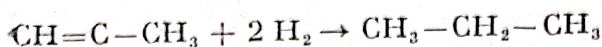
$M_{amestec} = 14{,}4 \times 2 = 28{,}8$ fie x, procentul de acetilenă din amestec

$M = \dfrac{26n + 40(100 - n)}{100} = 28{,}8$

de unde $x = p\%$ $\quad CH \equiv CH = 80\%$

$p\%$ $\quad CH \equiv C-CH_3 = 20\%$


$CH\equiv CH + 2\,H_2 \rightarrow CH_3-CH_3$


$CH\equiv C-CH_3 + 2\,H_2 \rightarrow CH_3-CH_2-CH_3$

$\Delta V = 11{,}2$ l (hidrogenul absorbit)

fie k = volumul de acetilenă rămas nehidratat, atunci

$\frac{k}{4}$ = vol. de propină din amestecul rezidual

$$2k + \frac{2k}{4} = 11{,}2$$

$k = 4{,}48$ dm³ $\quad CH\equiv CH$

$\frac{k}{4} = 1{,}12$ dm³ $\quad CH\equiv C-CH_3$

de unde se extrage volumul de propină hidratată

$V_{CH\equiv C-CH_3}$ (h) $= 16{,}8 - 7{,}84 - 4{,}48 - 1{,}12 = 3{,}36$ dm³.

Compoziția procentuală a amestecului inițial:

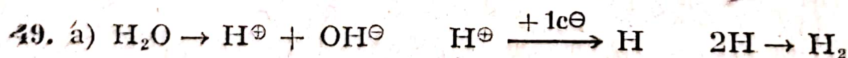
$$\text{acetilenă: } p\% = \frac{4{,}48 + 7{,}84}{16{,}8} \times 100 = 73\%$$

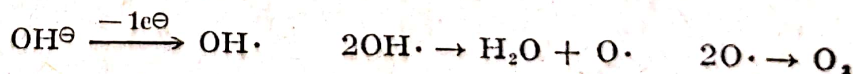
$$\text{propină: } p\% = \frac{3{,}36 + 1{,}12}{16{,}8} \times 100 = 27\%$$

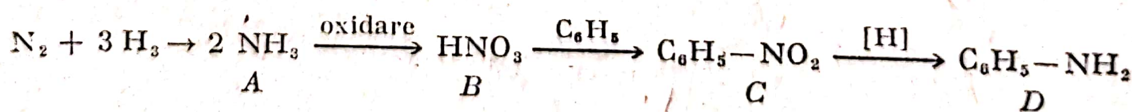
Randamentele de hidratare vor fi:

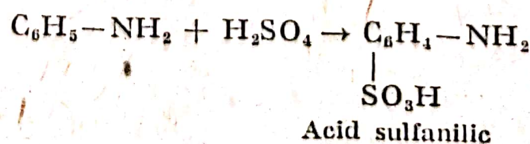
$$\text{acetilenă} = \frac{7{,}84}{7{,}84 + 4{,}48} \times 100 = 63{,}63\%$$

$$\text{propină} = \frac{3{,}36}{3{,}36 + 1{,}12} \times 100 = 74{,}9\%$$

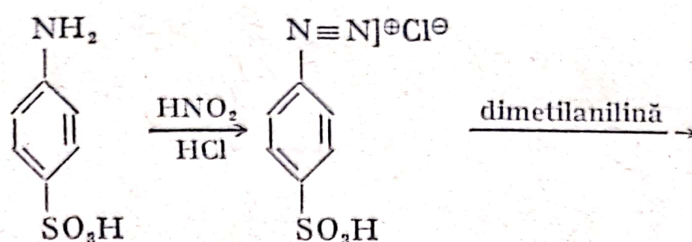

49. a) $H_2O \rightarrow H^{\oplus} + OH^{\ominus} \qquad H^{\oplus} \xrightarrow{+1e^{\ominus}} H \qquad 2H \rightarrow H_2$

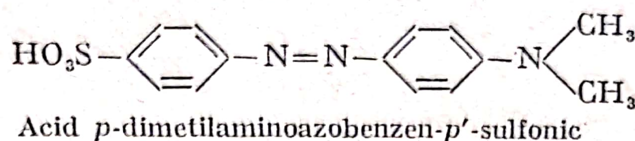

$OH^{\ominus} \xrightarrow{-1e^{\ominus}} OH\cdot \qquad 2OH\cdot \rightarrow H_2O + O\cdot \qquad 2O\cdot \rightarrow O_2$


$N_2 + 3\,H_2 \rightarrow \underset{A}{2\,NH_3} \xrightarrow{\text{oxidare}} \underset{B}{HNO_3} \xrightarrow{C_6H_6} \underset{C}{C_6H_5-NO_2} \xrightarrow{[H]} \underset{D}{C_6H_5-NH_2}$


$C_6H_5-NH_2 + H_2SO_4 \rightarrow C_6H_4(-NH_2)(-SO_3H)$

Acid sulfanilic




Acid p-dimetilaminoazobenzen-p′-sulfonic

în mediu acid acesta are forma: $(CH_3)_2\overset{\oplus}{N}=\langle\rangle=N-NH-\langle\rangle-SO_3^{\ominus}$

b) $I = \frac{ne - E}{R + nr} = \frac{10 \cdot 1{,}5 - 1{,}5}{0{,}5 + 4{,}0} = 3\ A$

$$m_{H_2} = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n} It = \frac{1}{96\,500} 1 \cdot 3 \cdot 32\,167 = 1\ g\ H_2$$

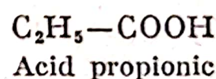
$$3\ H_2 \rightarrow 2\ C_6H_5-NH_2$$

$$m_{anilină} = \frac{2(93 \cdot 1)}{3x} = 31\ g$$

50. a) Compoziția lui A $(C_3H_6O_2)_n$

$$R-COOH + Ag_2O \rightarrow RCOOAg$$

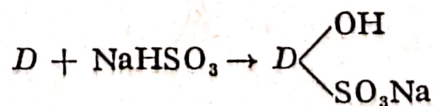
$1{,}81M = 0{,}74(M + 107)$ $\qquad$ C_2H_5-COOH Acid propionic



$$M = 74;\ n = \frac{74}{32 + 6 + 36} = 1$$

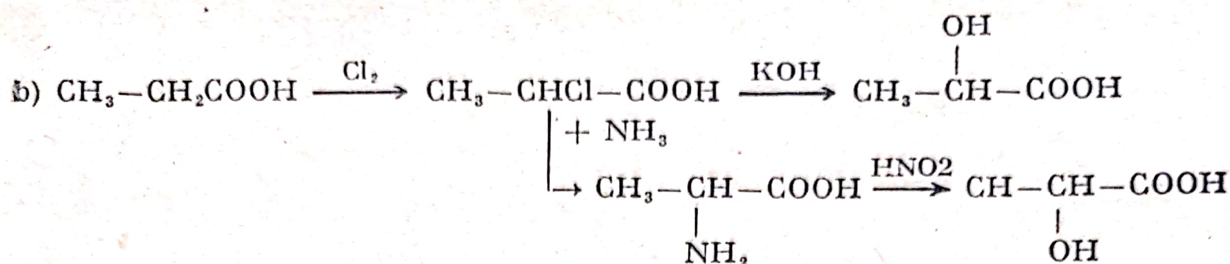
D (din calculele respective) $\qquad (C_2H_4O)_p$

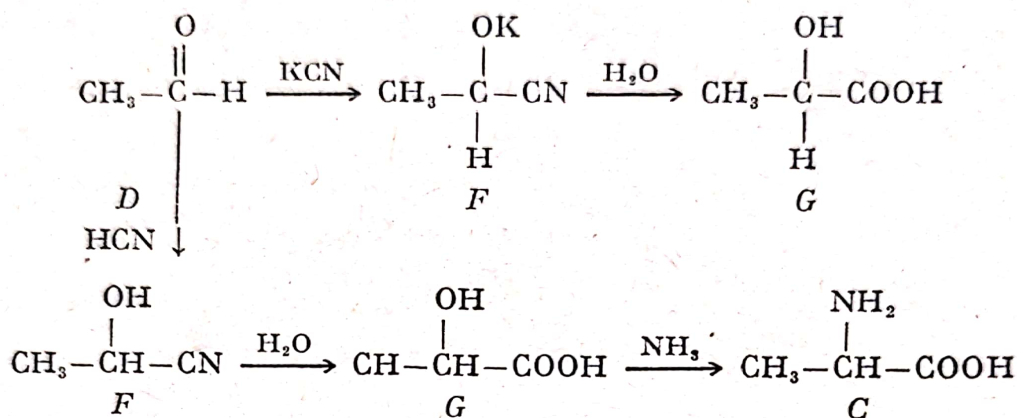
$$D + NaHSO_3 \rightarrow D\begin{cases}OH\\SO_3Na\end{cases}$$



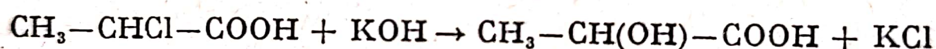
$$\frac{32}{M + 104} = \frac{21{,}6}{100} \qquad M = 44\ u.a.m.$$

$p = \frac{44}{16 + 4 + 24} = 1$ $\qquad D = CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ acetaldehidă

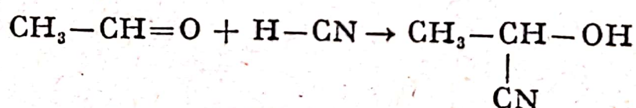




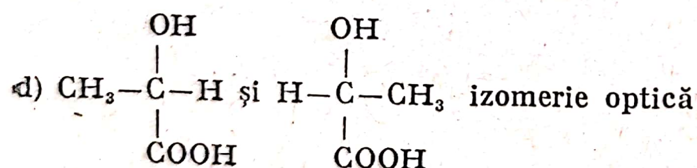
c) a) substituţie homolitică
b) substituţie nucleofilă
c) substituţie nucleofilă
d) substituţie electrofilă
e) adiţie heterolitică
f) adiţie heterolitică
g) adiţie heterolitică
h) adiţie nucleofilă



$$CH_3-CHCl-COOH + KOH \rightarrow CH_3-CH(OH)-COOH + KCl$$



$$CH_3-CH{=}O + H-CN \rightarrow CH_3-CH(CN)-OH$$



izomerie optică

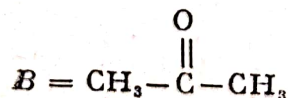
51. a) $\frac{M + 104}{M} = \frac{279,3}{100}$

$$100M + 10\,400 = 279,31M$$

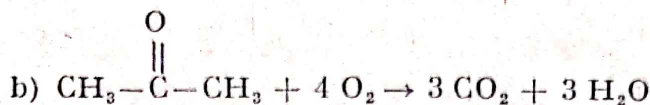
$M = \frac{10\,400}{179,31} = 58$ substanţa este o cetonă (vezi reacţiile caracteristice)

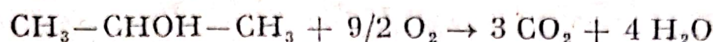
Formula de structură este $CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3$ acetona

$A = CH_3-CH(OH)-CH_3$ (alcoolul izopropilic)



$B = CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3$





$$V_{CO_2} = \frac{15,46 \cdot 5,432}{100} = 0,839 \text{ l}$$

$$V_{N_2} = 5,432 - 0,839 = 4,592 \text{ l}$$

$$V_{O_2} = 1/4\ V_{N_2} = \frac{4,592}{4} = 1,148 \text{ l}$$

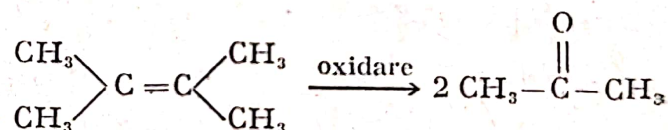
$$V_{CO_2} = \frac{3,22 \cdot 4x}{58} + \frac{3 \cdot 22 \cdot 4y}{60} = 0,839 \text{ l}$$

$$V_{O_2} = \frac{4 \cdot 22,4n}{58} + \frac{9,22,4y}{2 \cdot 60} = 1,148 \text{ l}$$

de unde se obține: $x = 0,58$ g acetonă
$y = 0,15$ g alcool izopropilic

Raportul lor molar este 1 mol alcool: 4 moli cetonă:

c) Hidrocarbură este tetrametiletenă:



52. $pH = \frac{-1}{2}(\lg C_m + \lg K)$

$$c_m = 100 \frac{3}{46} \cdot \frac{1,0049}{100} = 0,6553695 \text{ moli/l}$$

$\lg c_m = -0,18351$ și înlocuind în formula pH avem:

$$1,97 = -\frac{1}{2}(-0,18351 + \lg K)$$

de unde se extrage $\lg K = -3,75649$
sau $K = \text{anti} \lg - 3,75649 = 0,0001752$

dar $K = \frac{\alpha_1^2 c}{1 - \alpha_1}$ (Legea diluției-Ostwald)

și neglijînd pe α_1 deoarece $\alpha_1 \ll 1$ se obține:

$$K = \alpha_1^2 c_1 \text{ sau } \alpha_1 = \sqrt{\frac{K}{C_1}} = \frac{0,0001752}{0,6553695} = 0,163493$$

dar $K = \dfrac{\alpha_2^2 C_2}{1 - \alpha_2} = \dfrac{100\alpha_1^2 C_2}{1 - 10\alpha_1}$

ştiind însă că $\alpha_2 = 10\alpha_1$, se obţine formula de mai sus de unde se extrage C_2:

$$C_2 = \frac{K(1 - 10\alpha_1)}{100\alpha_1^2} = \frac{0{,}0001752(1 - 0{,}163493)}{100 \cdot 0{,}163493} = 0{,}0054828 \text{ moli/l.}$$

Raportul de diluare este $\dfrac{C_1}{C_2} = \dfrac{0{,}6553695}{0{,}0054828} = 119{,}53$ ori.

Deci pentru a mări de zece ori gradul de disociere a acidului formic trebuie diluată soluţia de 120 ori.

53. Se vor considera cele două aldehide saturate, deoarece altfel nu este posibilă rezolvarea problemei.

Fie n = numărul de atomi de carbon al radicalului primei aldehide.

În acest caz acesta va avea formula:

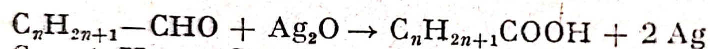
$C_nH_{2n+1}-CHO$ iar a doua aldehidă va avea formula

$C_{n+1}H_{2n+3}-CH=O$

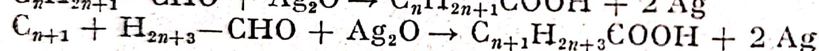
m soluţiei este $= 100 + 19 = 119$ g

m aldehidă$_1 = 2 \cdot \dfrac{23}{119}$ g

m aldehidă$_2 = 2 \cdot \dfrac{19}{119}$ g



$C_nH_{2n+1}-CHO + Ag_2O \rightarrow C_nH_{2n+1}COOH + 2\,Ag$



$C_{n+1} + H_{2n+3}-CHO + Ag_2O \rightarrow C_{n+1}H_{2n+3}COOH + 2\,Ag$

$z + t = 4{,}35 \qquad z = \dfrac{2 \cdot 108 \cdot 2 \cdot 23}{119(14n + 30)}$

$$t = \frac{2 \cdot 108 \cdot 2 \cdot 19}{119(14n + 44)}$$

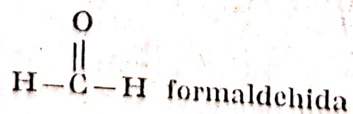
$$\frac{2 \cdot 108 \cdot 2 \cdot 23}{119(14n + 30)} + \frac{2 \cdot 108 \cdot 2 \cdot 19}{119(14n + 44)} = 4{,}35$$

$$234{,}85n^2 + 1\,241{,}387n = 0$$

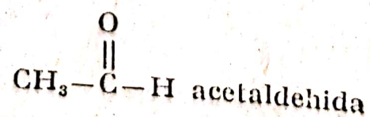
sau: $\dfrac{23}{14n + 30} + \dfrac{19}{14n + 44} = 1{,}19825$ de unde iese $n_1 = 0$

Cele două aldehide vor fi deci:

$n_2 = 5{,}285$ nu convine problemei fiind număr fracţionar şi negativ

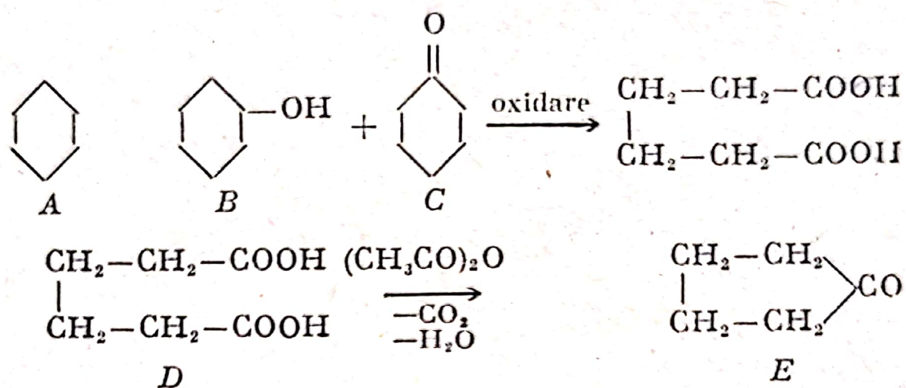


$H-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-H$ formaldehida



$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-H$ acetaldehida

54. Reacţiile sînt :



A — ciclohexan
B — ciclohexanol
C — ciclohexanonă
D — acid adipic
E — ciclopentanonă

BIBLIOGRAFIE

1. Allinger, N. L. şi Allinger, J. *Structura moleculelor orgvnice* Editura Ştiinţifică, Bucureşti, 1973.
2. Arnaud, P. *Cours de Chimie Organique*, Gauthier-Villars, Paris. 1969.
3. Badea, F. *Mecanisme de reacţie în chimia organică*. Editura Ştiinţifică, *Bncureşti*, 1971.
4. Bărbulescu, E., Bărbulescu, N., Greff, C. *Reacţii ale compuşilor organici*. Editura Tehnică, Bucureşti, 1972.
5. Beyer, H. *Lehrbuch der Organischen Chemie*, ed. 9, Hilsel Verlag, *Leipzip*, 1968.
6. Florescu, M. *Industria chimică şi petrochimică din România*. *Epitura Tehnică*, Bucureşti, 1972.
7. Hückel, W. *Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie*, *Leipzig*, *Akadem*. Verlaggesellschaft, 1961.
8. Ingold, C. K. *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*. *Cornell University* Press, New York, 1972.
9. Neniţescu, C. D. *Chimie organică*, ed. 6, Editura *Didactică şi Pedagogică*, Bucureşti, 1966.
10. * * * Revista de chimie, M.I.Ch., 1960–1975.

Control științific : Ing. TACHE CONSTANTINESCU
Redactor : Ing. MARIANA GEORGESCU
Tehnoredactor : MARIA TRĂSNEA
Coperta : NICOLAE NICOLAEV

Bun de tipar : 6.I.1979. Coli de tipar : 38,75. Tiraj : 78 000+90 exemplare legate. C.Z. 547.

I. P. „Oltenia" Craiova
Str. M. Viteazul, nr. 4
Cd. 324